METHANOLYSE VON 1-ALKYLTHIO-1-CHLOR-CYCLOPROPANEN UND 2-METHYLTHIO-ALLYLCHLORIDEN; NACHWEIS EINES PYRAMIDALEN THIOCYCLOPROPYL-KATIONS.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Bernhard Riefling
aus Northeim

Göttingen 1975

METHANOLYSE VON 1-ALKYLTHIO-1-CHLOR-CYCLOPROPANEN UND 2-METHYLTHIO-ALLYLCHLORIDEN; NACHWEIS EINES PYRAMIDALEN THIOCYCLOPROPYL-KATIONS.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Bernhard Riefling
aus Northeim

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. U. Schöllkopf

Korreferent : Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 29.4.1975.

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1973 bis Januar 1975 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf im Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für die freundliche Förderung meiner Arbeit und für sein stets persönliches Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0007

Inhaltsverzeichnis

Seite

Theoretischer Teil

A. Einleitung und Problemstellung 1

B. Darstellung und Methanolyse der 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropane

1. Darstellung 6

2. Methanolyse 8

3. 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-methyldithio-cyclopropan und 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropylsulfensäure-methylester 11

C. 2-Methylthio-allylchloride 13

D. NMR- Spektren von Methylthio-cyclopropyl- und Methylthio-allyl- Kationen. 18

E. Diskussion

1. Der Solvolysemechanismus 27

2. Der Einfluß der Gruppe R^1 am Schwefel auf die Stabilität des Thiocyclopropyl-Kations. 30

3. Der Einfluß der Substituenten am Ring auf die Stabilität des Thiocyclopropyl-Kations. 33

Seite

F. Alkylierungen von C-H-aciden Verbindungen mit Thiocyclopropylchloriden. 37

G. Cycloadditionen mit 2-Methylthio-allyl- Kationen. 39

Zusammenfassung 42

Experimenteller Teil

A. Allgemeines 43

B. Dichlormethyl-alkyl-sulfide 44

C. 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropane 45

D. Methanolyse der Cyclopropylchloride 49

1. Durchführung der Methanolyse und physikalische Daten der Produkte 49

2. Kinetische Untersuchungen zur Methanolyse

a) Ausführung der Messungen 54

b) Meßreihen 55

E. 2-Methylthio-allyl- Verbindungen 60

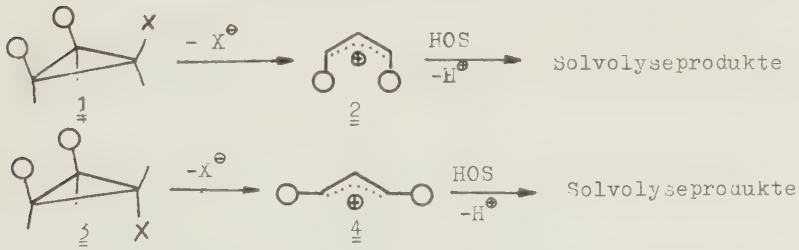
F. Alkylierungen mit Cyclopropylchloriden 64

Literaturverzeichnis 67

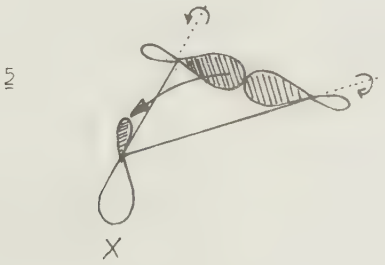
Theoretischer Teil

A. Einleitung und Problemstellung

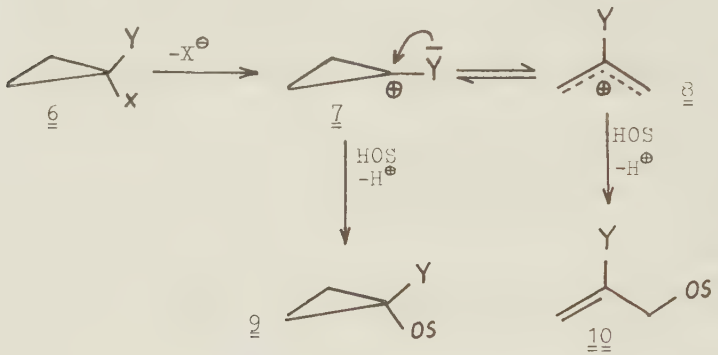
Cyclopropylhalogenide reagieren bei der Solvolyse im allgemeinen zu Allylderivaten [1-14], wobei die Ringöffnung zum Allylkation entsprechend den Woodward-Hoffmann-Regeln disrotatorisch verläuft [15]. Von den zwei Drehrichtungen wird jedoch meist nur eine beobachtet und zwar jene, bei der die auf der gleichen Seite des Ringes wie die austretende Gruppe X stehenden Substituenten aufeinanderzu gedreht werden (1 → 2, 3 → 4).



Das führte de Puy [16] zu der Annahme, daß die Elektronen der C_2-C_3-Bindung bei der disrotatorischen Aufwärtsdrehung einen "inneren S_N2-Angriff" auf das Reationszentrum - gemäß 5 - unternehmen und somit Ionisation und Ringöffnung synchron [16-20] ablaufen.

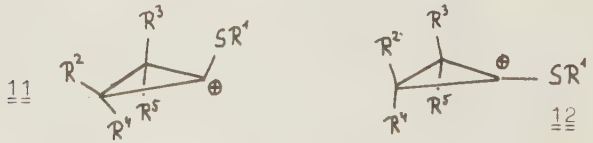


Bei geeigneten Substituenten Y mit +M- Effekt am C_1 - Atom (6), die die positive Ladung an diesem Atom stabilisieren, konkurriert eine Ionisation 6 → 7, wobei als Solvolyseprodukte auch solche mit erhaltenem Dreiring (9) auftreten. In diesen Fällen ist mit einem Valenzisomerengleichgewicht zwischen den Kationen 7 und 8 zu rechnen [21)22)], das aufgrund der stabilisierenden Wirkung von Y mehr oder weniger weit auf der Seite von 7 liegen kann.



Vgl. dazu die Befunde mit Y = S-C_6H_5, [23-25)], NR_2 [24)26-30)], C_6H_4OR [24)31-33)], - Cyclopropyl [34)35)]. Jedoch fand man bei 1-Alkoxy-cyclopropylhalogeniden (Y = OR [24)36-37)]) nur allylische Derivate.

Die Methanolysebefunde der 1-Chlor-1-phenylthio-cyclopropane führten zu der Annahme, daß hier nicht nur ein relativ stabiles Cyclopropylkation vom Typ 7 (Y = S-C_6H_5) auftritt, sondern daß dieses pyramidale Gestalt - entsprechend 11 (R^1 = C_6H_5) - hat [23)24)].



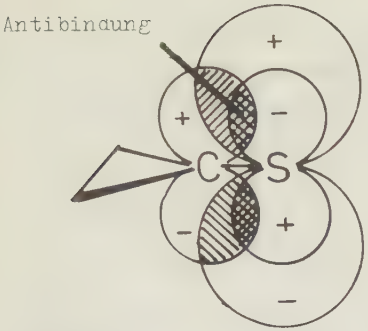


Bild 1.
Antibindende Wechselwirkung beim planaren Cyclopropylkation

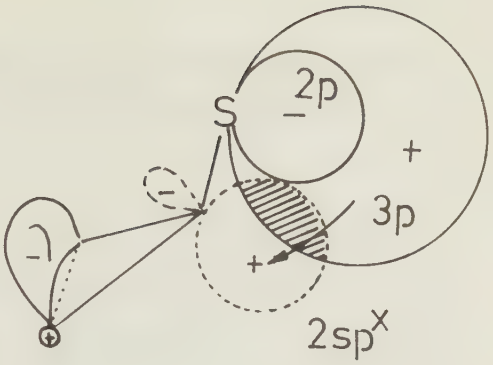


Bild 2.
Donorwirkung des Schwefels beim pyramidalen Cyclopropylkation

Wie ein Vergleich des planaren Cyclopropylkations $\underline{\underline{12}}$ in Bild 1 mit dem pyramidalen ($\underline{\underline{11}}$) in Bild 2. zeigt, ist die Stabilisierung des $2sp^x$-Orbitals am "positiv geladenen" Kohlenstoffatom des Ringes besser, wenn dieses Atom tetraedrisch hybridisiert bleibt; denn dann fällt die antibindende 2p(S)- $2sp^x$-Überlappung weg. Außerdem wird es dem leeren $3d_{xy}$ - Orbital ermöglicht, mit dem

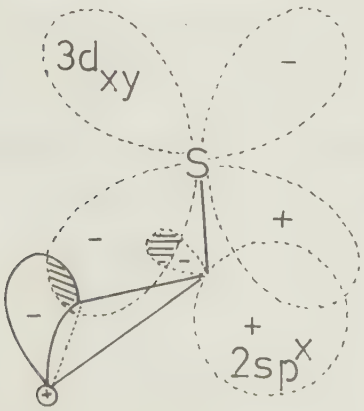
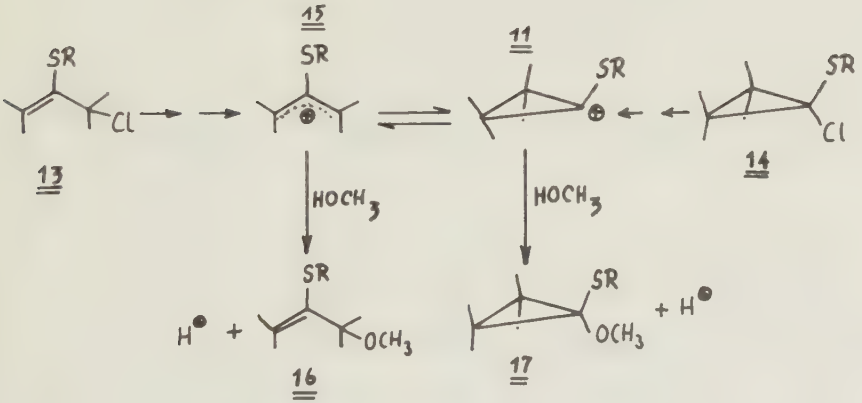


Bild 3.
Akzeptorwirkung des Schwefels durch $[\sigma(C_2\text{-}C_3) \rightarrow 3d_{xy}(S)]_\pi$ - Interaktion.

Orbital der etwas geöffneten C_2-C_3-Bindung zu überlappen [38], wodurch der Ring in einem "halboffenen" Zustand festgehalten wird (Bild 3.) und somit die Ausbildung des Allylkations gehindert ist.

Zur Überprüfung dieses Konzepts sollte die Phenylthiogruppe gegen eine Alkylthiogruppe ausgetauscht werden; denn bei der Phenylthiogruppe treten die Molekülorbitale des Benzolringes in Wechselwirkung mit dem 3p- und den 3d-Orbitalen [39)40)]: $S(3p\pi) \rightarrow C(2p\pi)$, $S(3d_{xy}\pi) \leftarrow$ ⬡ ("a_2"π) und $S(3d_{xz}\pi) \leftarrow$ ⬡ ("b_1"π). So werden gerade d i e Orbitale ungünstig beeinflußt, die zur Stabilierung des Cyclopropylkations führen : das S-$3d_{xy}$ - Orbital wird "negativer" und das S-3p-Orbital "positiver". Da diese Störungen bei einer Alkylthiogruppe nicht vorhanden sind, sollte man also erwarten, daß beim Wechsel von Phenylthio zu Alkylthio nicht nur die Solvolysegeschwindigkeit ansteigt sondern auch relativ mehr Produkte mit erhaltenem Dreiring entstehen. Einen Hinweis darauf, daß die Stabilisierung eines positiven Zentrums durch eine Phenylthiogruppe schwächer ist als durch eine Alkylthiogruppe, bietet die Hydrolysegeschwindigkeit des Chlormethyl-methyl-sulfids, die 220 mal größer ist als die des Chlormethyl-phenyl-sulfids [41]. Darüberhinaus sollte versucht werden, mit der Technik von Olah [42] ein NMR-Spektrum eines alkylthio-substituierten Cyclopropylkations zu erhalten, aus dem die pyramidale Gestalt abgeleitet werden kann. Schließlich sollte geprüft werden, ob das oben postulierte Valenzisomerengleichgewicht zwischen $\underline{\underline{7}}$ und $\underline{\underline{8}}$ für Y = SR tatsächlich vorliegt. Zu diesem Zweck sollten ausgehend von 2-Alkylmerkaptoallylchloriden ($\underline{\underline{13}}$) die 2-Alkylmerkaptoallyl-Kationen vom Typ $\underline{\underline{15}}$ erzeugt

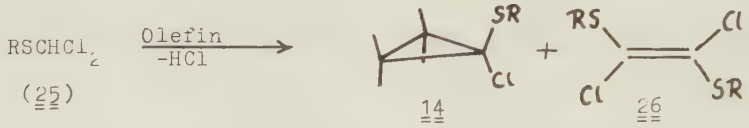
und geprüft werden, ob sie zum gleichen Gemisch der Solvolyseprodukte 16 und 17 führen.



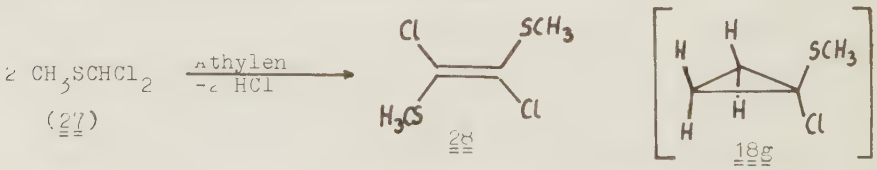
B. Darstellung und Methanolyse der 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropane

1. Darstellung.

Die in Tabelle 1. aufgeführten Cyclopropylchloride wurden ausgehend von den Dichlormethyl-alkyl-sulfiden (25) durch Carben- bzw. Carbenoidaddition an Olefine gewonnen.

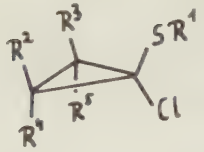


Dabei erwies sich die Methode von Makosza [43)44)] der Verwendung von Kalium-tert.-butylat [45)46)] überlegen. Wie Tabelle 1. zeigt, erhält man in allen Fällen höhere Ausbeuten, und die unvermeidliche Bildung der "Carbendimeren" [47)48)] (26)wird zurückgedrängt. Im Autoklaven lassen sich auch gasförmige Olefine mit den Dichlormethyl-alkyl-sulfiden umsetzen, wenngleich aus Äthylen und Dichlormethyl-methyl-sulfid (27) kein 1-Chlor-1-methylthio-cyclopropan (18g) entstand. Vermutlich reicht die Nucleophilie des Äthylens gegenüber dem Methylthioclorcarben nicht mehr für eine Addition aus [48)]. Hauptprodukt ist hier das "Carbendimere" 28.



Bei der Reaktion von Dichlormethyl-äthyl-sulfid (29) mit cis-Buten erhält man im Rohprodukt zwei Epimere und zwar 19c und 19d, die sich NMR-spektroskopisch identifizieren aber nicht unzersetzt gas-

Tabelle 1. Dargestellte 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropane.

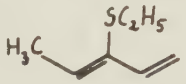


18	R^1 = CH_3
19	R^1 = C_2H_5
20	R^1 = i-C_3H_7
21	R^1 = t-C_4H_9
22	R^1 = $CH_2CH{=}CH_2$
23	R^1 = $CH_2C_6H_5$
24	R^1 = C_6H_5

18 - 24	R^2	R^3	R^4	R^5
a	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
b	H	CH_3	CH_3	H
c	CH_3	CH_3	H	H
d	H	H	CH_3	CH_3
e	H	CH_3	H	CH_3
f	H	H	$-(CH_2)_3-$	
g	H	H	H	H

Verbindung	Ausbeute nach Makosza an Cyclopropan	Carbendim.	Ausbeute nach der K-tert.-butylat-Methode an Cyclopropan	Carbendim.
18a	72 %	1 %	25 %	29 %
18b	20	17	8	72
18c+d	26	11		
18e	57	5	17	45
18f	28	5		
18g	0,1	70		
19a	70	6		
19b	18	18		
19c+d	25	43		
20a	67	7		
21a	34	12		
22a	25	19		
23a	53	14		
24a	65	4	65	13

chromatographisch trennen ließen. Daraufhin ließ man das Gemisch aus 19c und 19d über basisches Aluminiumoxid laufen. Neben 60 % 3-Äthylthio-1,3-pentadien (30) konnten 20 %

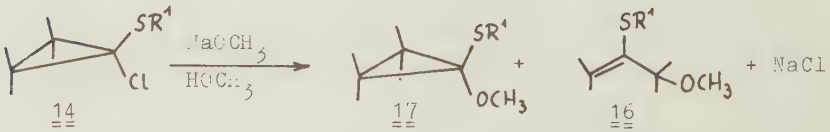


30

r-1-Äthylthio-1-chlor-t-2,t-3-dimethyl-cyclopropan (19d) isoliert werden. Ein Vergleich seines NMR-Spektrums mit dem des ursprünglichen Epimerengemisches (19c und 19d) zeigte, daß im Rohprodukt das exo/endo-Verhältnis 19c : 19d = 1 : 2 beträgt. Charakteristisch sind dabei die dicht nebeneinander liegenden Quadrupletts der S-CH_2 - Protonen. Bei dem Epimerengemisch 18c und 18d kann das exo/endo-Verhältnis nicht dem NMR-Spektrum entnommen werden. Eine Trennung wurde daher nicht durchgeführt.

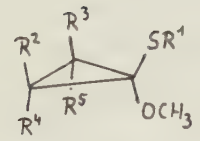
2. Methanolyse

Die Cyclopropylchloride 18 - 24 wurden bei Raumtemperatur in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat der Solvolyse unterworfen. Diese verläuft nach einem Zeitgesetz erster Ordnung bezüglich des Cyclopropylchlorids.



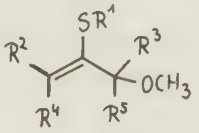
14 17 16

Tabelle 2. Methanolyse der 1-Alkylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropane 18a - 24a.



31 - 37

31, 38 R^1 = CH_3
32, 39 R^1 = C_2H_5
33, 40 R^1 = i-C_3H_7
34, 41 R^1 = t-C_4H_9
35, 42 R^1 = $CH_2C{=}CH_2$
36, 43 R^1 = $CH_2C_6H_5$
37, 44 R^1 = C_6H_5



38 - 44

31 - 44	R^2	R^3	R^4	R^5
a	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
b	CH_3	H	H	CH_3
c	CH_3	CH_3	H	H
d	H	H	CH_3	CH_3
e	CH_3	H	CH_3	H
f	H	CH_3	H	CH_3
g	H	H	$-(CH_2)_3-$	
h	H	H	H	H

c-Propyl-chloride 18a - 24a	c-Propyl-äther 31a - 37a %	Allyl-äther 38a - 44a %	$k^{18°C}$ *$k^{80°C}$ 23) **$k^{0°C}$ (sec^{-1})	$k_{rel}^{18°C}$	*$\Delta H^{\neq}$(0-18°C) *$\Delta H^{\neq}$(18-80°C) (kcal/Mol)
24a	37a: 97	44a: 43	1,27·10^{-3} *1,90·10^{-2}	1	*23,4
23a	36a: 70	43a: 30	1,11·10^{-4}	8,8	
22a	32a: 72	42a: 28	1,60·10^{-4}	12,5	
18a	31a: 94	38a: 16	5,20·10^{-4} **6,2 ·10^{-5}	41,5	15,2
19a	33a: 85	39a: 15	7,10·10^{-4}	56	
20a	35a: 92	40a: 8	9,41·10^{-4}	74	
21a	34a: 100	41a: 0	1,35·10^{-3}	100	

Wie Messungen mit dem zwei- bis vierfachen Überschuß von Natriummethylat zeigten, ist die Geschwindigkeit in diesem Bereich unabhängig von der Konzentration des Methylat-Anions. Die Reaktionen ließen sich durch Titration des überschüssigen Natriummethylats mit n/10 HCL verfolgen. In Tabelle 2. sind die Solvolysekonstanten für einige 1-Alkylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropane aufgeführt. Versuche mit diesen Verbindungen (18a - 24a) sollten vor allem zeigen, wie sich Solvolysegeschwindigkeit und Produktzusammensetzung ändern, wenn man systematisch die Gruppe R^1 am Schwefel variiert. Wie aus den Tabellen 2. und 3. zu ersehen ist, erhält man bei den alkylthiosubstituierten Cyclopropylchloriden (18 - 23) in allen Fällen hähere Anteile an Cyclopropyläthern als bei den entsprechenden phenylthiosubstituierten [23]. Allerdings ist der Unterschied nur graduell. Die 1-Alkylthio-cyclopropylchloride solvolysieren außerdem etwa 10^1-10^2 mal schneller als die 1-Arylthio-cyclopropylchloride (vgl. Tab. 2.).

Die Produktzusammensetzung in den Tabellen 2. und 3. wurde aus der Intensität und Lage der OCH_3-Signale im NMR-Spektrum der Rohprodukte hergeleitet. Die Methyläther 31 und 38 lassen sich bei Verwendung kurzer Säulen unzersetzt im Gaschromatographen trennen. Genaue Produktanteile konnte man dem Chromatogramm allerdings nicht entnehmen, da die Linien zu dicht zusammen lagen.

Tabelle 3. Methanolyse der Verbindungen 18, 19 und 24[23].

18* ⟶ 31 + 38		
a	a: 85 %	a: 15 %
b	b: 90	b: 10
c+a	c: 20	b: 52
	d: 28	
e	e: 99	e: 1
g	g: 0	g: 100

24** ⟶ 37 + 44		
a	a: 43 %	a: 57 %
b	b: 72	c: 18
		d: 9
c	c: 10	c: 90
a	c: 25	c: 70
e	e: 95	e: 5
g	g: 0	g: 100

19* ⟶ 32 + 39		
a	a: 86 %	a: 14 %
b	b: 92	b: 8
c	c: 20	b: 58
	d: 22	
a	c: 14	b: 56
	d: 30	

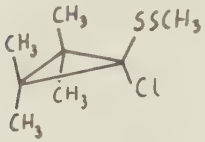
*) bei Raumtemp.

**) bei 80°C

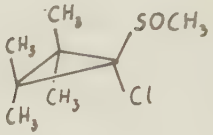
3. 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-methyldithio-cyclopropan (45) und 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropylsulfensäure-methylester (46).

Es wäre interessant, nachzuprüfen, ob und in welchem Ausmaß der Cyclopropanring bei der Solvolyse erhalten bleibt, wenn man die d-Orbitale des Schwefels durch Einführen bestimmter Substituenten R^1 an diesem Heteroatom fast ganz"in Beschlag" nimmt. Bei den Molekülen 45 und 46 sollte dies der Fall sein, da hier $p\pi \rightarrow d\pi$- Rückbindungen [49)50)] zwischen den beiden Schwefeln in 45 sowie zwischen dem Schwefel und dem Sauerstoff in 46 vorliegen. Daher dürfte eine $[\sigma(C_2\text{-}C_3) \rightarrow 3d_{xy}]_\pi$-

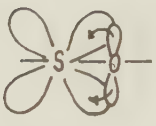
Stabilisierung des Ringes, wenn überhaupt, nur noch schwach vorhanden sein.



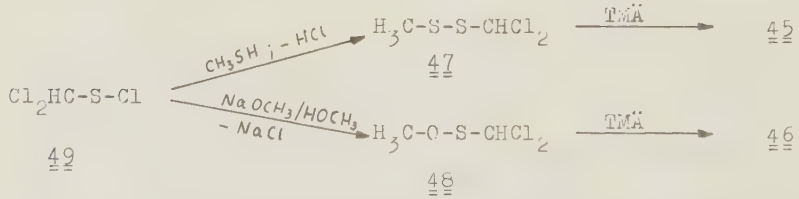
45



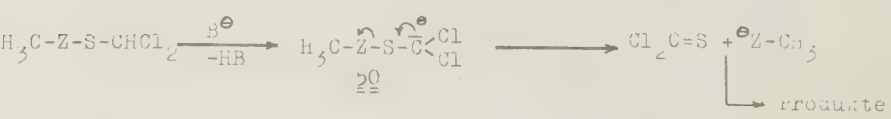
46



45 sollte aus Dichlormethyl-methyl-disulfid (47) und (46) aus Dichlormethylsulfensäuremethylester (48) durch Carben-Addition an Tetramethyläthylen synthetisiert werden.

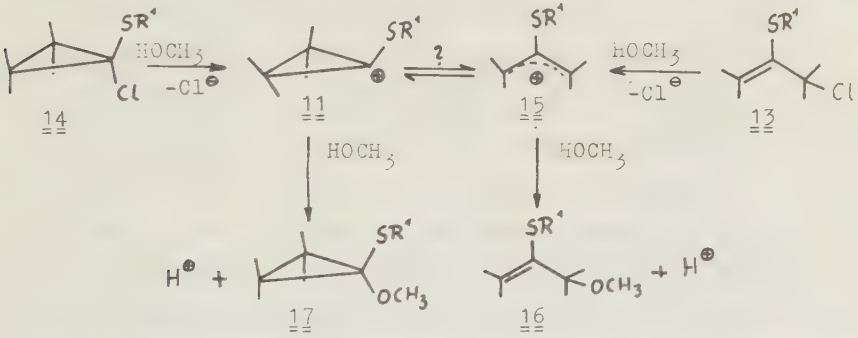


Beide Dichlorverbindungen erhielt man aus Dichlorsulfenylchlorid (49), jedoch gelang die Carben-Addition nach der Makosza-Methode nicht. Auch die Verwendung von Kalium-tert.-butylat und Butyllithium[51] als Basen, die keine freien Carbene sondern Carbenoide bilden, führte nicht zum Ziel. Vermutlich findet auf der Stufe des Anions 50 keine α - sondern eine ß-Eliminierung statt.

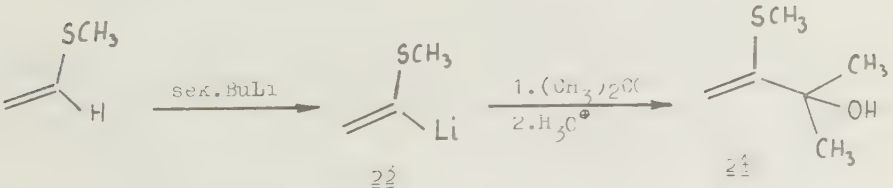


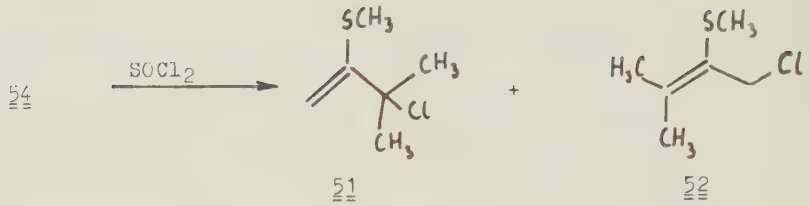
C. 2-Methylthio-allylchloride

Wie erwähnt, bleibt während der Solvolyse der Cyclopropylchloride 18 - 24 der Ring mehr oder weniger, bei einigen sogar vollständig erhalten (vgl. Tab. 2. und 3.). Es ist daher naheliegend (siehe oben), ein Valenzisomerengleichgewicht zwischen dem Allylkation 15 und dem Cyclopropylkation 11 anzunehmen.

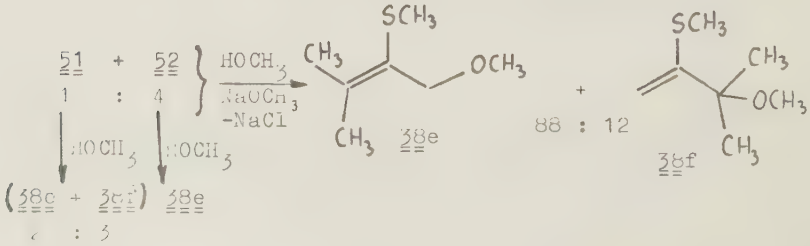


Träfe diese Vorstellung zu, so sollte ausgehend von den 2-Alkylthio-allylchloriden 13 das gleiche Gemisch von Solvolyseprodukten (16 und 17)resultieren wie ausgehend von den entsprechenden 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropanen 14. Als Modellsubstanzen zur Prüfung dieser Frage wurden die Allylverbindungen 21 und 22 gewählt, weil hier bei der Solvolyse ein hoher Anteil an 1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (31e) zu erwarten ist (vgl. Tab. 3.). 21 und 22 wurden folgendermaßen dargestellt[52)53)].



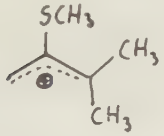


Methyl-vinyl-sulfid wurde bei -78°C mit sek. Butyllithium in HMPT/THF zum 1-Lithium-1-methylthio-äthylen (53) metalliert, das mit Aceton versetzt wurde und nach dem Ansäuern 1,1-Dimethyl-2-methylthio-2-propenol (54)ergab. Dessen Umsetzung mit Thionylchlorid führte zu einem 1:4 - Gemisch von 3-Chlor-3-methyl-2-methylthio-1-buten (51) und 1-Chlor-3-methyl-2-methylthio-2-buten (52). Die Struktur dieser Verbindungen ergab sich in einfacher Weise aus dem NMR-Spektrum. Chromatographisch konnte das Gemisch zwar nicht aufgetrennt werden, da es sich zersetzte, jedoch ließ sich das Isomere 51 isolieren, wenn man das Gemisch 24 h in HMPT/Äther bei Raumtemperatur mit 4/5 der molaren Menge an Natriummethylat reagieren ließ (siehe unten) und anschließend destillierte. Das ursprüngliche Gemisch aus 51 und 52 wurde einer Methanolyse in Gegenwart von Natriummethylat unterworfen. Dabei entstanden die beiden Allyläther 38e und 38f im Verhältnis 88:12. Der Cyclopropyläther 31e ließ sich jedoch nicht nachweisen.

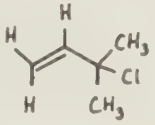


Die Solvolyse des tertiären Chlorids 51 liefert 38e und 38f im Verhältnis 2:3. Das primäre Chlorid 52 solvolysiert nur zu 38e.

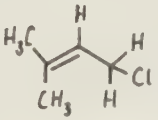
Wenn bei der Solvolyse das Allylkation 55 direkt gebildet wird, sollte man erwarten, daß 51 etwa dreimal schneller als 52 reagiert, wie dies bei den analogen Verbindungen 56 und 57 beobachtet wurde[54)55)].



55



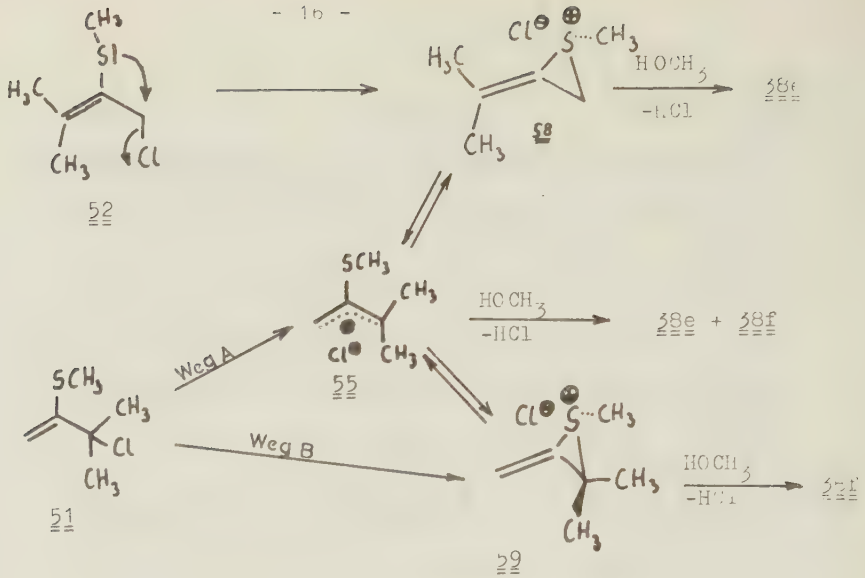
56



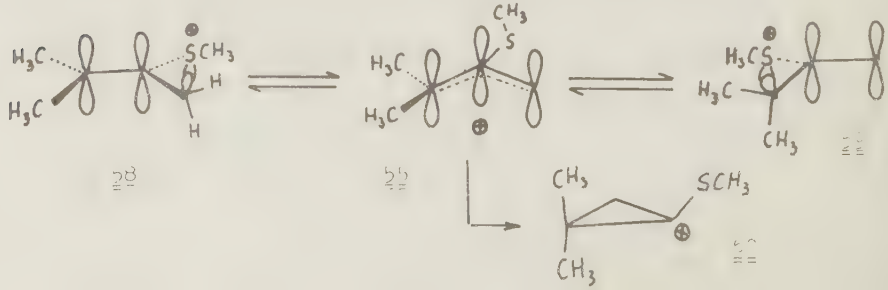
57

Das ist aber nicht der Fall. Vielmehr solvolysiert das primäre Chlorid 52 - mit einer Halbwertszeit bei Raumtemperatur von ungefähr 30 min. - etwa 10mal schneller als 51. In HMPT/Äther, also unter ausgesprochenen S_N2-Bedingungen, reagiert nur das primäre Allylchlorid 52 mit Natriummethylat, das tertiäre bleibt auch nach 2 d unverändert. Die Geschwindigkeit der Ätherbildung bei 52 ist dabei kleiner als in Methanol. In Methanol kann man also für 51 und 52 einen S_N2-Mechanismus ausschließen.

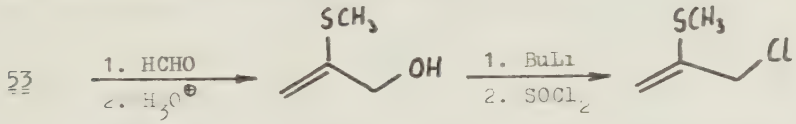
Diese Befunde lassen sich nur deuten, wenn man annimmt, daß der Schwefel unter Nachbargruppenbeteiligung das Chlorid verdrängt[56)], wodurch die Allenepisulfoniumionen 58 und 59 entstehen[57)]. Das Methylat-Anion öffnet dann den Dreiring unter Bildung der Substitutionsprodukte 38e und 38f.



Da beim primären Chlorid 52 die sterische Hinderung für den inneren Angriff nicht so groß ist wie beim tertiären 51, reagiert es schneller. Das tertiäre Chlorid 51 könnte auch ohne Nachbargruppenbeteiligung ionisieren und zunächst das Allylkation 55 bilden, welches dann zu den Allenepisulfonium-Ionen 58 und 59 cyclisiert (Weg A). Da in diesem Falle das Allylkation nur kurzzeitig entsteht und die Ionen 55, 58 und 59 vor Ausbildung des Gleichgewichtes 58 ⇌ 55 ⇌ 59 von den Methanol-Molekülen abgefangen werden, bildet sich das Cyclopropylkation 60 (55 → 60) nicht. Wenn aber die beiden Episulfonium-Ionen einmal entstanden sind, ist kein Ringschluß zum Cyclopropylkation mehr möglich, da die am Prozess beteiligten Orbitale orthogonal zueinander sind.



Da das Allylkation 55 außerdem noch durch die beiden Methylgruppen stabilisiert wird, erschien es sinnvoll, zum Vergleich noch das unsubstituierte 2-Methylthio-allylchlorid 61 einzusetzen. Es wurde ausgehend von der Lithium-Verbindung 53 durch Umsetzen mit Formaldehyd und danach Thionylchlorid gewonnen.

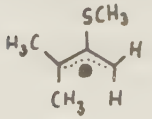


Auch hier entstand bei der Methanolyse jedoch nur der Allyläther 38h.

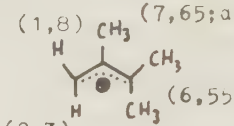
D. NMR-Spektren von Methylthio-cyclopropyl- und Methylthio-allyl-Kationen.

Weiteren Aufschluß über die Gestalt der "schwefelstabilisierten" Cyclopropylkationen und über die Vorgänge bei ihrer Ringöffnung sollten die NMR-Spektren der aus den Vorstufen 18a, 18e und 51 + 52 erzeugten Kationen liefern. Zu diesem Zweck wurden die Chloride nach der Methode von Olah[42] bei -90°C in CD_2Cl_2 mit einem dreifachen Überschuß SbF_5 versetzt und bei -80°, -50°, -20° und 0°C durchgemessen (vgl. Bild 4. - 12.). Mit den üblicherweise verwandten Lösungsmitteln SOClF und SO_2ClF waren keine Ergebnisse zu erzielen.

a) Das 1:4-Isomerengemisch der Allylchloride 51 und 52 ionisiert unter dem Einfluß von SbF_5 zu zwei Kationen, deren Verhältnis untereinander von -80° bis -20°C 2:1 ist (vgl. Bild 4. - 6.). Beim Abfangen mit Methanol fallen die Allyläther 38e und 38f im Verhältnis 2,2:1 an. Mit dem Allylkation 55 sind die Signale jedoch nicht in Übereinstimmung zu bringen, da hier - analog zu 63[58] - die Methylenprotonen



55

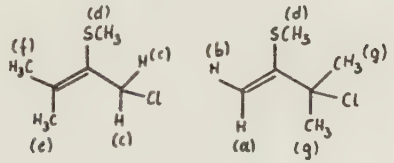


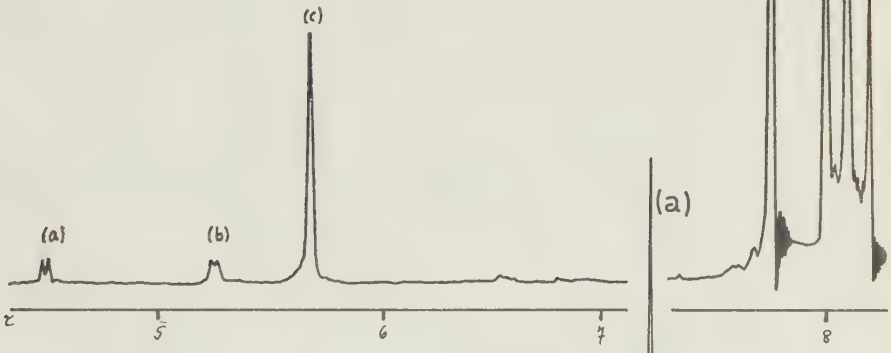
63

(τ-Werte bei -20°C)

bei um 2ppm tieferem Feld gegenüber denen von 51 absorbieren sollten. Die Linie der $S-CH_3$-Gruppe wäre bei um 1ppm tieferem Feld zu erwarten. Tatsächlich beobachtet man jedoch für die Linien der $S-CH_3$-Gruppe eine Verschiebung um 2,05 bzw. 2,15 ppm und für die Methylgruppen eine Verschiebung um ungefähr 1 ppm nach tieferem Feld. Außerdem tritt keine Aufspaltung der CH_3-Signale durch Allylkopplung auf.

Bild 4.
NMR- Spektrum von 21 und 22.





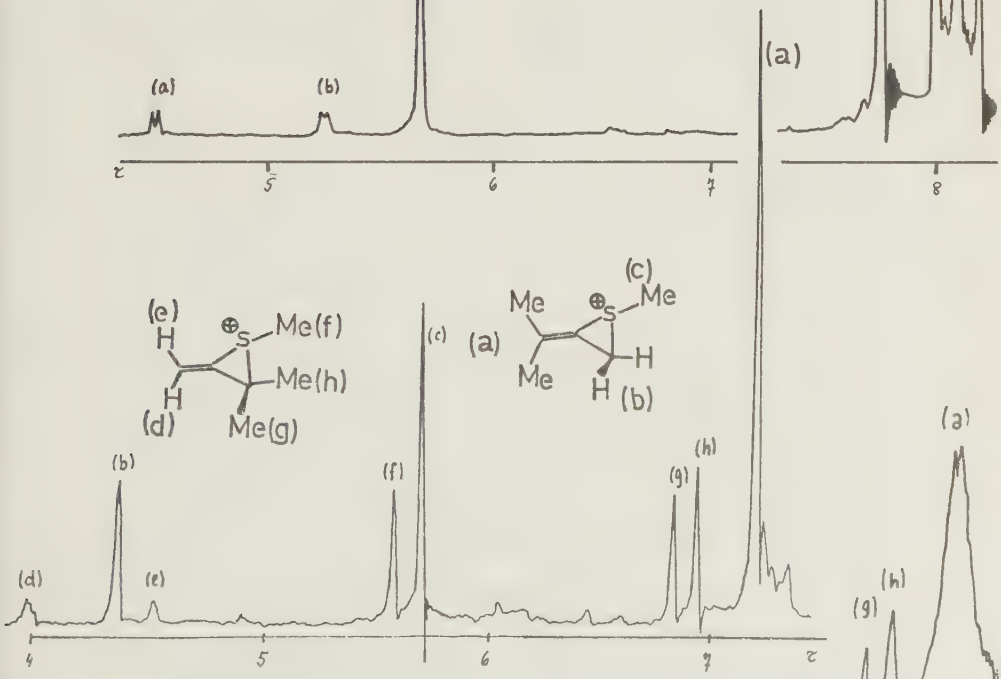
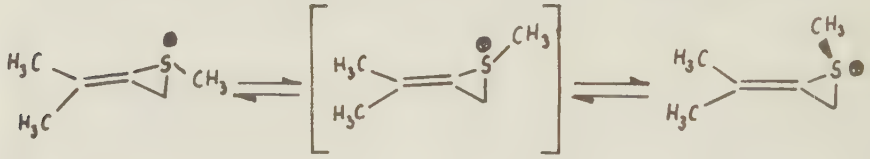


Bild 5. NMR- Spektrum von 28 und 29 bei -20°C.

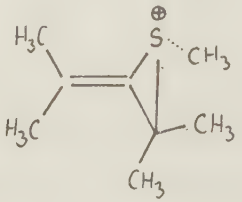
Bild 6. Methyl-Signale von 23 und 24 bei -80°C.

Mit diesen Ergebnissen sind nur die beiden Episulfonium-Ionen 58 und 59 in Einklang zu bringen. Bei -50° und -20°C treten die Methylgruppen des Ions 58 als eine Linie auf, bei -80°C ist das Signal aufgespalten (vgl. Bild 5. und 6.). Die Koaleszenztemperatur liegt zwischen -50° und -80°C. Anscheinend findet eine "Rotation" der Methylgruppen um die Doppelbindung statt, vermutlich hervorgerufen durch Interaktion der d-Orbitale des Schwefels mit der π-Bindung. Außerdem haben bei diesem Ion die Methylenprotonen nur ein Signal. Wahrscheinlich findet am trigonalen Schwefel eine Inversion statt. Für diesen Vorgang dürfte



58a 58b 58c

die freie Aktivierungsenthalpie etwa 8 - 10 kcal/Mol betragen. Sie ist damit um ungefähr 16 kcal/Mol kleiner als gemeinhin bei bei Sulfoniumion-Inversionen beobachtet wird[59)60)]. Bei dem Ion 59 findet die Inversion - möglicherweise durch sterische Hinderung der am Ring stehenden Methylgruppen - langsamer statt, so daß eine Aufspaltung der Methylsignale resultiert (vgl. Bild 5.). Ein Vergleich mit dem Ion 66 (s. Bild 10.), bei dem alle vier

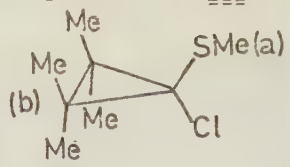


66

Methylgruppen bei verschiedenem Feld absorbieren, zeigt, daß die "Rotation" um die Doppelbindung in Zusammenhang mit der Inversion am Schwefel steht. Wahrscheinlich kann die Interaktion des Schwefels mit der Doppelbindung nur auf der Stufe des planaren Ions 58b stattfinden. Zur Unterstützung dieser Hypothese müßten allerdings die NMR-Spektren weiterer Thiomethylallylkationen, vor allem das des unsubstituierten 2-Methylthioallylkations, aufgenommen werden. Daß das Allylkation 55 nicht beobachtet wird, läßt darauf schließen, daß es gegenüber 58 und 59 wesentlich ungünstiger ist.

b) Die Spektren der bei -80°, -50° und -20°C aus 18a (Bild 7) unter dem Einfluß von SbF_5 erhaltenen Kationen enthalten Signale, die drei Spezies 64, 65 und 66 zugeordnet werden können (s. Bild 8 - 10). Die Integrale der zu den einzelnen Kationen gehörenden Linien treten im Verhältnis 64 : 3:6:6, 65 : 3:12 und 66 : 3:3:3:3:3 auf. Das Verhältnis dieser drei Kationen ist untereinander bei -80°C 31:41:28, bei -50°C 27:38:35 und bei -20°C 10:17:73. Bei 0°C flachten die Signale zu Bergen ab. Mit steigender Temperatur wächst also 65 auf Kosten von 64, und 66 auf Kosten von 65 (64 → 65 → 66). Rührt man die Lösungen der Kationen bei -50°C schnell in Methanol ein, so fallen der Cyclopropyl (31a) - und der Allyläther (38a) im Verhältnis 1:2,5 an. Bei dem Ion 64 sind die Linien der $S\text{-}CH_3$-Gruppe um 2,2 ppm und der Methylgruppen um 0,8 bzw. 1 ppm gegenüber denen von 18a nach tieferem Feld verschoben. Der Schwefel trägt demnach eine "positive Ladung". Das ist mit einem Cyclopropylkation vereinbar, und zwar würde ein pyramidales Ion auch das Auftreten von vier Methyl-Signalen erklären. Für ein ebenes Cyclopropylkation vom Typ 12 sind aufgrund

Bild 7. NMR- Spektrum von 18a



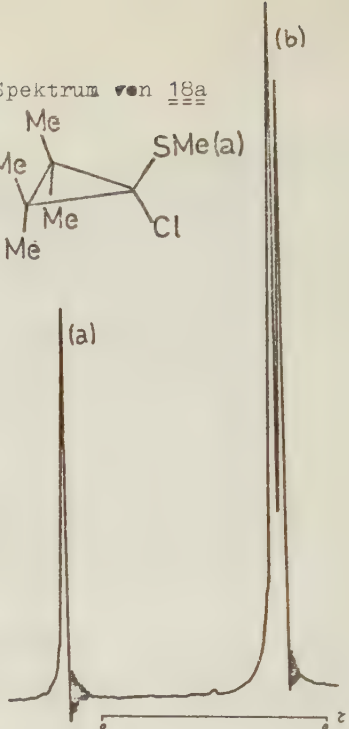
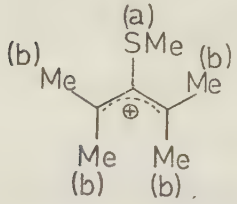
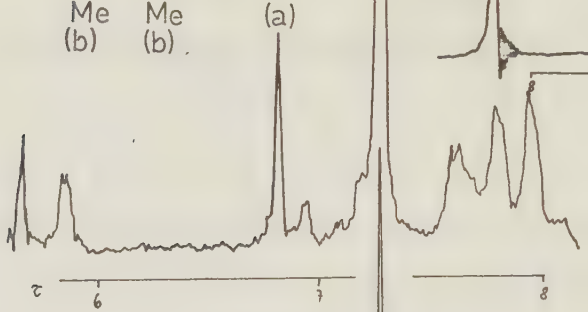


Bild 8. NMR- Spektrum der Kationen aus 18a bei -80°C.





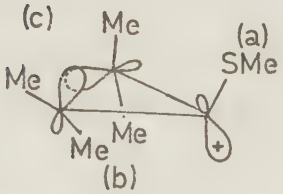
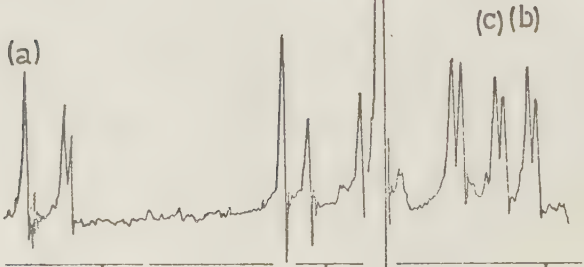
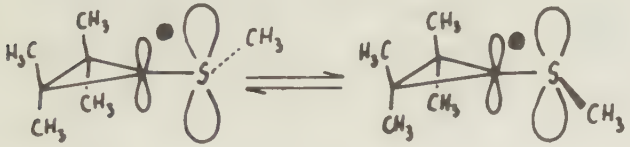


Bild 9. NMR- Spektrum der Kationen aus 18a bei -50°C.



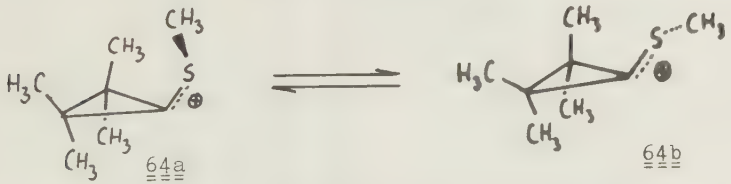
der gehinderten Rotation der C_1-S-Bindung[61] höchstens zwei Linien für die Methylgruppen am Ring zu erwarten. Da beim pyramidalen



12 (R^1- R^5 = CH_3)

a b

(11, R^1-R^5 = CH_3) jedoch die auf der gleichen Seite des Ringes wie der Schwefel stehenden Methylgruppen voneinander weg und auf der anderen Seite aufeinander zu gedreht sind, resultiert hier eine weitere Aufspaltung. Die bei höherem Feld erscheinenden Signale entsprechen wohl den aufeinander zu gedrehten Methylgruppen[62]. Die S-CH_3-Gruppe tritt als Singulett auf, da sie sich in jeweils der gleichen chemischen Umgebung befindet. Daß die beiden Methyl-

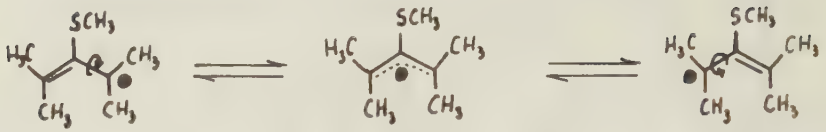


64a 64b

Dubletts bei -80°C als zwei verbreiterte Singuletts auftreten, braucht nicht für ein planares Ion 12 zu sprechen, sondern könnte auch auf mangelnder Auflösung beruhen.

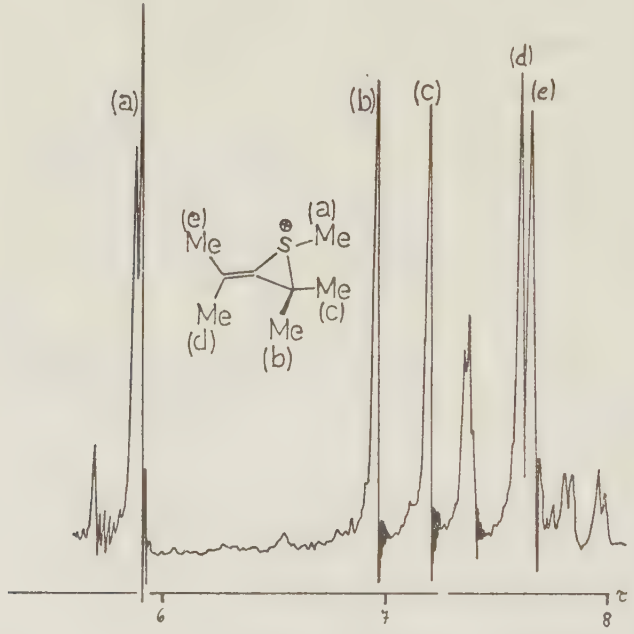
Bei dem Ion 65 sind die Signale der S-CH_3-Gruppe um 1 ppm und der Methylgruppen um 1,5 ppm gegenüber denen von 18a nach tieferem Feld verschoben. Hier liegt die positive Ladung also nicht mehr auf dem Schwefel sondern an den Methylgruppen. Damit ist ein Allylkation vereinbar. Das Auftreten eines Singuletts für die 4 Methylgruppen ist mit einer schnellen Rotation der Gruppen um die Allylbindung zu

deuten[21)22)57)58)] gemäß 65a und 65b.



65a 65 65b

Bild 10. NMR-Spektrum der Kationen aus 18a bei -20°C.



Das Ion 66 (vgl. Bild 10.) zeigt im NMR-Spektrum eine um 2 ppm gegenüber 18a nach tieferem Feld verschobene Linie für die $S-CH_3$-Gruppe. Die Methylgruppen sind gegenüber 18a um 1-2 ppm verschoben.

Ein Vergleich mit dem Spektrum der Ionen 58 und 59 (s. Bild 5.) zeigt, daß hier ebenfalls ein Allenepisulfonium-Ion vorliegen muß. Wie schon oben erwähnt, wird bei diesem keine "Rotation" um die Doppelbindung und keine Inversion am Schwefel beobachtet. Woher die Aufspaltung des S-CH_3-Signals rührt, läßt sich nicht erklären.
Auf ein Gleichgewicht 64 ⇌ 65 ⇌ 66 wurde (durch erneutes Messen bei -50°C) nicht geprüft.

c) Das Spektrum der aus 18e entstehenden Kationen (vgl. Bild 11,12) weist zwar einige diskrete Linien auf, doch ist deren Zuordnung sehr schwierig[24]. Das Auftreten eines Multipletts für die S-CH_3-Protonen bei gegenüber der Ausgangsverbindung etwa 2 ppm tieferem Feld scheint allerdings auf ein Cyclopropylkation 60 hinzudeuten. Für die Methyl-

60a 60b

gruppen am Ring erhält man drei Linien unterschiedlicher Intensität. Signale, die einem Allylkation 55 zukommen könnten, sind nicht zu finden. Einige schwache Signale dürften jedoch von den Allenepisulfonium-Ionen 58 und 59 herrühren.

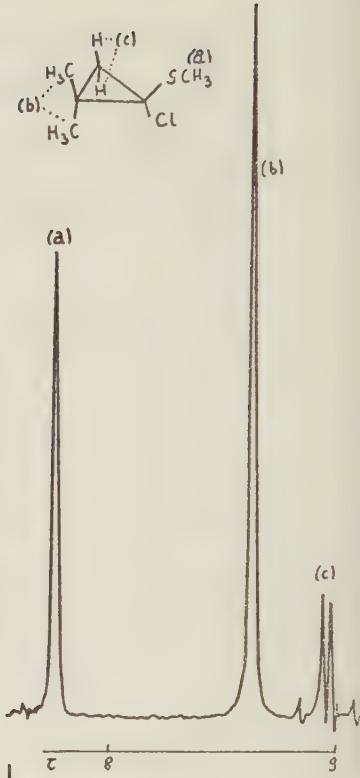


Bild 11.
NMR- Spektrum von 18e

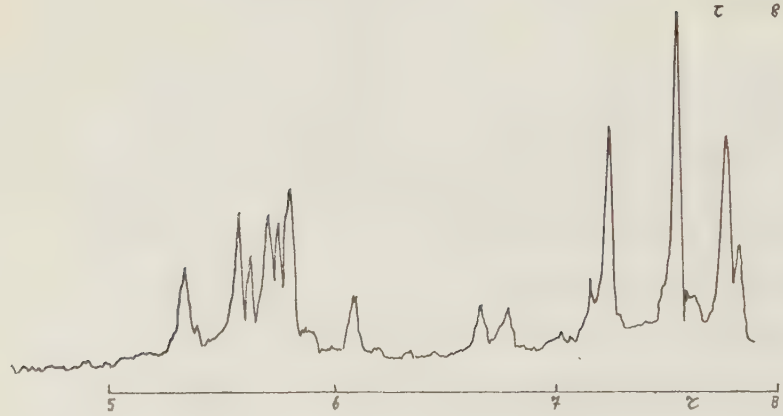
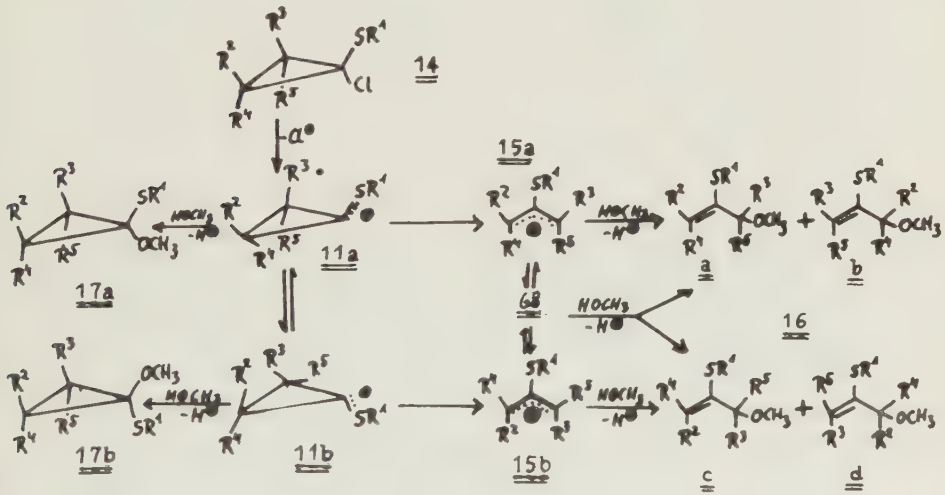


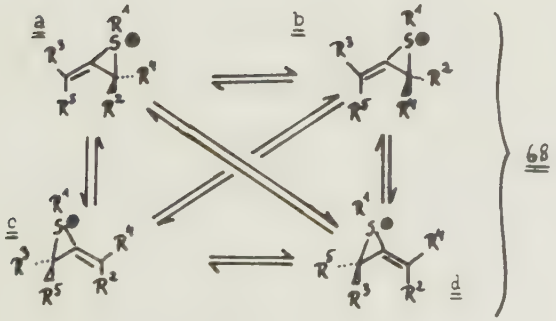
Bild 12. NMR- Spektrum der Kationen aus 18e bei -30°C.

E. Diskussion

1. Der Solvolysemechanismus

Alle Ergebnisse der Methanolyse von 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropanen lassen sich in folgendem Reaktionsschema zusammenfassen.





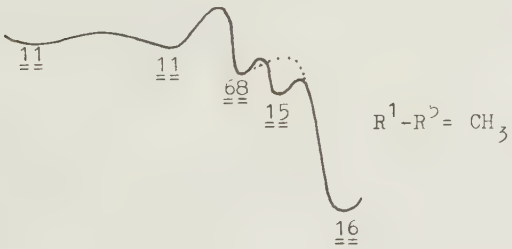
Durch Ionisation von 14 entsteht zunächst das Kation 11a, bei dem die Substituenten R^4 und R^5 gemäß der Woodward-Hoffmann-Regel etwas aufeinanderzu und R^2 und R^3 etwas voneinanderweg gedreht sind. 11a steht mit 11b, bei dem die Gruppen in die andere Richtung gedreht sind, im mobilen Gleichgewicht. Durch Reaktion mit dem Methanol bilden sich die Cyclopropyläther 17a und 17b, deren Produktverhältnis der Gleichgewichtslage 11a 11b ähnlich ist (vgl. Tab. 3.: 19c, 19d). Bei 80°C ist die Epimerisierungsgeschwindigkeit (11a ⇌ 11b) jedoch so groß, daß das Nucleophil nur das Epimere angreift, bei dem die sterische Hinderung im Angriff am geringsten ist, so daß nur ein Produkt 17 resultiert (vgl. Tab.3.: 24c, 24d). Das Allylkation 15 wird durch disrotatorische Ringöffnung desjenigen Epimeren (11a für R^2, R^3 = CH_3; R^4, R^5 = H) gebildet, dessen Methylgruppen nach "außen" rotieren können. 15a und 15b cyclisieren zu den Allenepisulfonium-Ionen 68, die untereinander im Gleichgewicht stehen. Da aus 11 für R^2, R^3 = CH_3; R^4, R^5 = H 15a entsteht und daraus überwiegend 68a und 68b, erhält man schließlich durch Reaktion mit dem Solvens hauptsächlich den thermodynamisch stabilsten Allyläther 16. So wird bei der Methanolyse von 19b, 19c und 19d der gleiche Allyläther 39b isoliert (vgl. Tab. 3.). Der Angriff des Methanols auf 15 und 68 geht allerdings wohl rascher als die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen 15 und 68, so daß das Allylkation 15 nicht mehr zum Cyclopropylkation 11 isomerisieren kann.

Zusammenfassend läßt sich für die Methanolyse das folgende Energiediagramm angeben (Bild 13.).

Bild 13. Energieschema der Methanolyse von 1-Alkyl-1-chlor-cyclopropanen.

In diesem Bild sind allerdings nicht die Tetramethyl-cyclopropane 18a - 24a berücksichtigt, da bei diesen das Allylkation günstiger als das Allenepisulfonium-Ion ist (s.oben). Für diese Verbindungen hat man wohl das untere Energiediagramm anzunehmen (Bild 14.).

Bild 14. Energieschema der Methanolyse von 1-Alkylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropanen.



2. Der Einfluß der Gruppe R^1 am Schwefel auf die Stabilität des Thiocyclopropyl-Kations.

Trägt man die Logarithmen der Solvolysekonstanten der Verbindungen 18a - 24a (vgl. Tab. 1.) gegen die Taftschen σ^*- Werte [63)64)] der entsprechenden Substituenten auf, so kann man durch die Punkte zwei Geraden ziehen (Bild 16.), und zwar eine durch die Werte von 18a - 21a und eine andere durch die Werte von 22a - 24a. Ebenso besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den log k - Werten und den 1. Ionisierungspotentialen des Schwefels [40)65)] bei verschiedenen -S-R - Gruppen (vgl. Bild 15.).

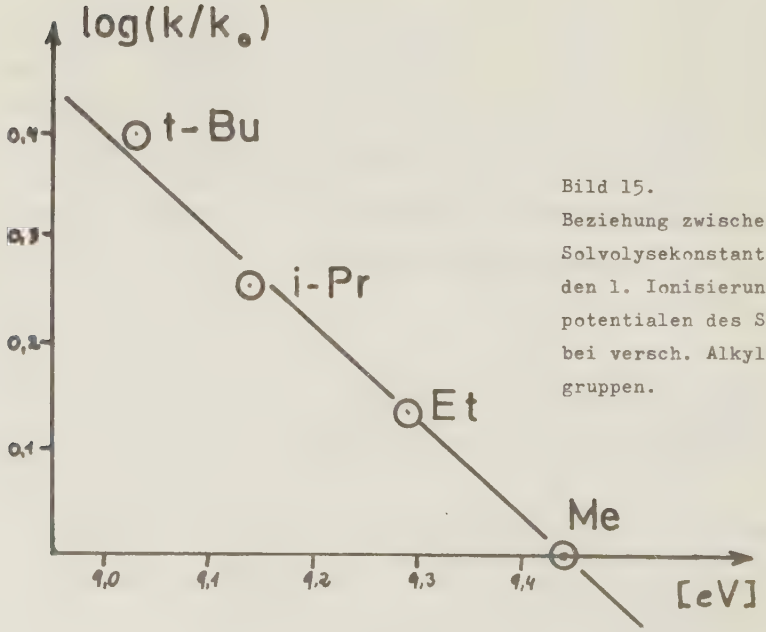


Bild 15.
Beziehung zwischen den Solvolysekonstanten und den 1. Ionisierungspotentialen des Schwefels bei versch. Alkylthiogruppen.

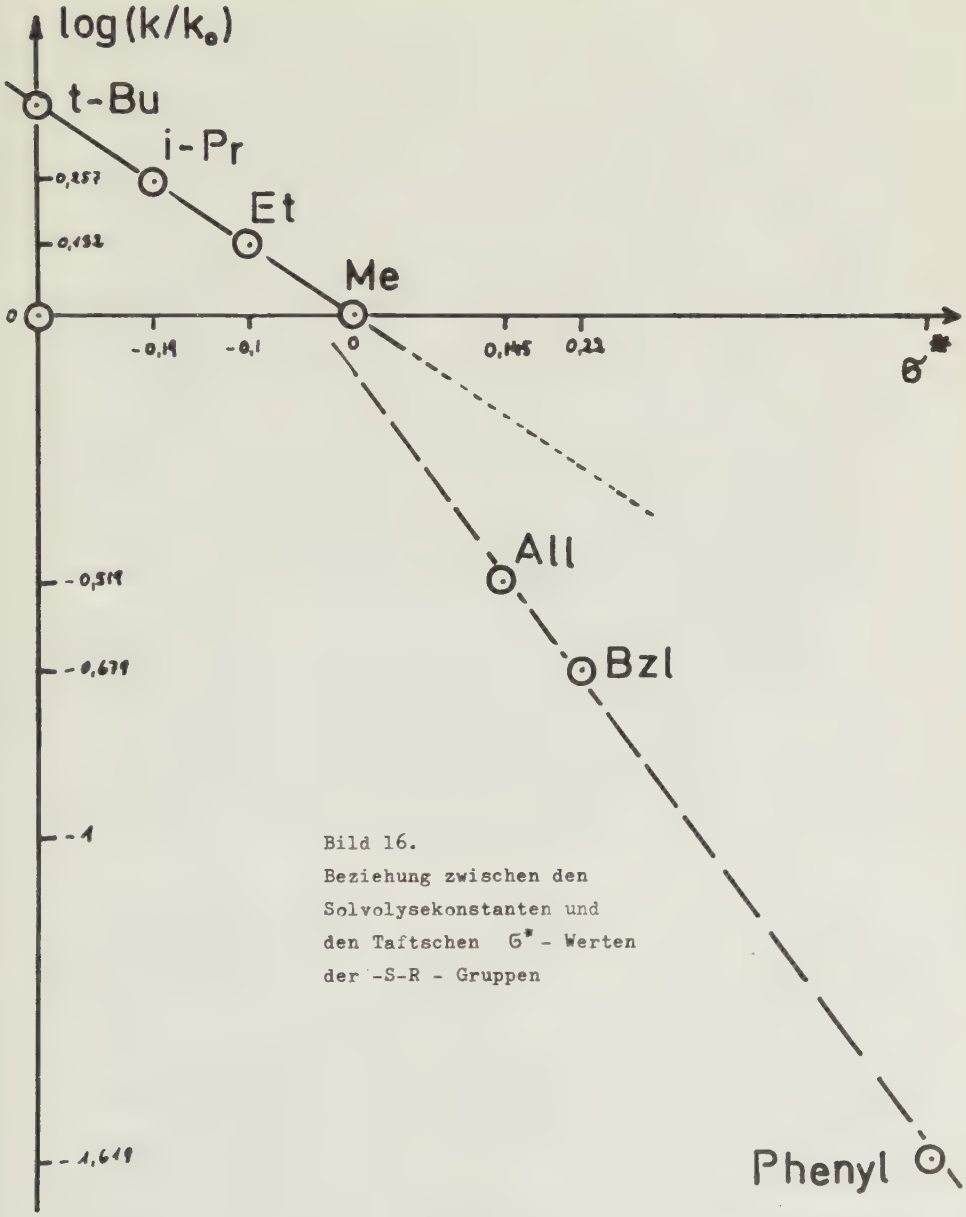
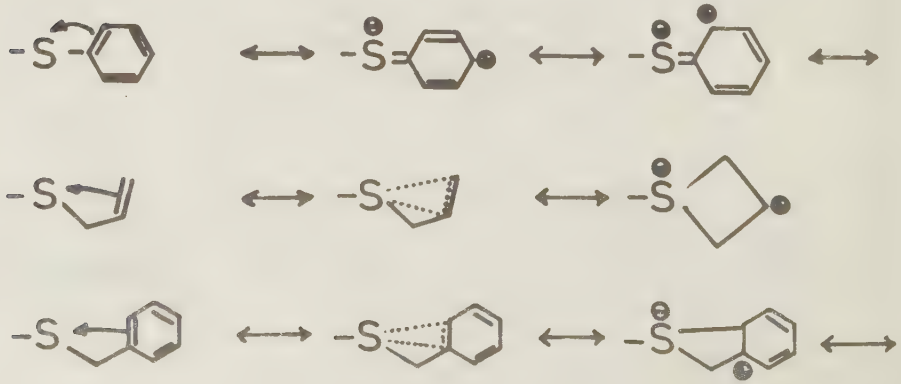


Bild 16.
Beziehung zwischen den Solvolysekonstanten und den Taftschen σ^* - Werten der -S-R - Gruppen

Diese Befunde lassen folgenden Schluß zu. Alkylgruppen am Schwefel führen durch ihren +I-Effekt zur Erhöhung der Elektronendichte im p- Orbital des Schwefels. Ein Maß für den I-Effekt sind die Taftschen σ^*- Werte und ein Maß für die Elektronendichte im p- Orbital sind die 1. Ionisierungspotentiale. Somit resultiert eine Beschleunigung der Solvolyse infolge erhöhter Stabilisierung des leeren sp^x-Orbitals am C_1 des Cyclopropylkations (vgl. Bild 2.). Daß bei den Substituenten mit Doppelbindung bzw. aromatischem Kern eine andere Gerade resultiert als bei den "gesättigten" Substituenten (Bild 16.), könnte daher rühren, daß hier der Schwefel mit seinem leeren d-Orbital in Interaktion mit den π-Orbitalen der Mehrfachbindungen tritt [39)40)]. Da die σ^* - Werte nur den induktiven Effekt widerspiegeln, tritt demnach durch den zusätzlichen Resonanzeffekt eine Verlangsamung der Solvolyse ein. In welcher Weise dies geschieht, ist nicht klar. Möglicherweise zieht der Schwefel mit seinen d-Orbitalen Elektronen aus den Doppelbindungen ab, so daß sich der -I-Effekt der Substituenten verstärkt. "Da die p-Orbitale des Schwefels nicht wissen, was die d-Orbitale tun" [38)], nehmen die d-Orbitale Elektronen auf und vermindern so die Elektronendichte der p-Bahnen.



3. Der Einfluß der Substituenten am Ring auf die Stabilität des Thiocyclopropyl-Kations.

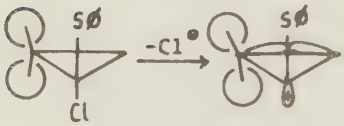
Wie Tabelle 3 im Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, haben die Substituenten am Dreiring bei gegebenem Substituent am Schwefel einen größeren Einfluß auf die Stabilität des Cyclopropylkations (relativ zum Allylkation) als die Substituenten am Schwefel bei gegebener Substitution am Ring. Vermutlich überlagern sich hier meherere Effekte und zwar 1. schwächen zwei vicinale Methylgruppen die Dreiringbindung zwischen ihnen um etwa 1,6 kcal/Mol [66], 2. erleichtert sterische Spannung im Ausgangszustand die Ringöffnung, 3. erhöhen Methylgruppen in 2- und/oder 3-Stellung die Stabilität des Allylkations und 4. begünstigt sterische Spannung beim Allylkation das Cyclopropylkation. Wendet man diese Kriterien auf die in Tabelle 4. [23] zusammengestellten Ergebnisse an, so lassen sich die Solvolysebefunde folgendermaßen erklären.

Tabelle 4.[23]

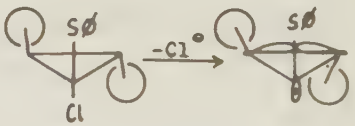
k_{rel} - Werte und Produktzusammensetzung bei der Methanolyse von 1-Chlor-1-phenylthio cyclopropanen.

Verbindung	k_{rel}	Cyclopropyl- %	Allyläther %
24d	1	25	75
24c	96	10	90
24b	68	73	27
24e	62	95	5
24a	172	43	57

Das Isobuten-Addukt 24e besitzt im Ausgangszustand kaum sterische Spannung zwischen den nicht-gebundenen Gruppen. Die 2,3-Bindung ist nur wenig geschwächt, weshalb hier der höchste Prozentsatz an Cyclopropanderivaten erhalten wird. Das trans-Buten-Addukt 24b unterscheidet sich von 24e nur durch die schwächere 2,3-Bindung; hier sollte der Anteil an Allylderivaten etwas höher sein, was auch der Fall ist. Die beiden Isomeren 24b und 24e ionisieren mit fast gleicher Geschwindigkeit, weil ihre Spannungen im Ausgangszustand nahezu übereinstimmen und weil bei der die Ionisation zum Cyclopropylkation begleitenden Rotation der C_1-C_2- und C_1-C_3-Bindung die gleichen (geringen) sterischen Anforderungen auftreten; jeweils eine Methylgruppe dreht nach innen und eine nach außen (24e → 70; 24b → 71).



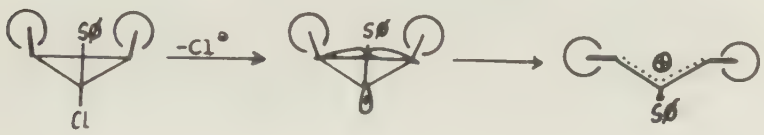
24e 70



24b 71

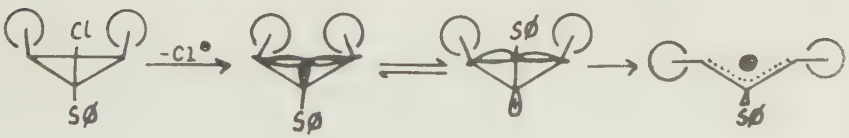
Die epimeren cis-Buten-Addukte 24c und 24d sind durch die Spannung der beiden cis-ständigen Methylgruppen und der Phenylthiogruppe bzw. des Chloratoms mehr als 2 kcal/Mol energiereicher als 24b. Bei der exo(Chlor)-Verbindung 24c rücken die beiden Methylgruppen bei der

Ringöffnung auseinander, und im Allylkation 73 besteht nahezu keine Spannung mehr, wodurch sich der hohe Anteil an Allyläthern und außerdem die hohe Solvolysekonstante erklärt.



24c 72 73

Das endo-Epimere 24d kann seine Spannung ebenfalls loswerden, wenn es auf der Stufe des Cyclopropylkations epimerisiert (74 → 72) und anschließend den Ring öffnet.



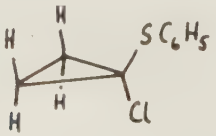
24d 74 72 73

Deswegen erhält man auch hier nur kleine Anteile an Cyclopropanderivaten. Da bei der Ionisation von 24d die Methylgruppen zunächst gegeneinander drehen, sinkt zwangsläufig die Solvolysegeschwindigkeit. Beim Tetramethylcyclopropan 24a stehen sich 4

Methylgruppen im Wege, woraus sich eine Spannungsenergie von etwa 5 kcal/Mol [2] ergibt. Demnach sollte der höchste Anteil an "allylischen" Derivaten zu beobachten sein. Man findet allerdings nur 57 % Ringöffnung. Der Grund liegt wohl darin, daß sich beim Allylkation 76 die beiden inneren Methylgruppen derart abstoßen, daß eine Spannung von 7,6 kcal/Mol [2] resultiert. Diese Energie führt anscheinend dazu, daß das Cyclopropylkation 75 gegenüber dem Allylkation 76 wieder günstiger wird, obwohl dieses durch 4 Methylgruppen elektronisch stabilisiert wird.

24a 75 76

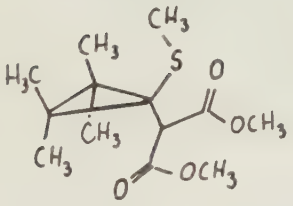
Die große Solvolysekonstante (vgl. Tab. 4.) erklärt sich wohl daher, daß beim "etwas geöffneten" Kation 75 eine positive Partialladung an den Atomen C_2 und C_3 vorhanden ist, die bereits von den Methylgruppen stabilisiert werden kann. Alle diese Überlegungen ließen sich an der bisher nicht dargestellten unsubstituierten Verbindung 24g untermauern; denn hier fällt sowohl die Spannung des Ausgangszustands als auch die Stabilisierung des Allylkations durch Methylgruppen weg. Neben einer verlangsamten Solvolyse ist deshalb völliger Erhalt des Cyclopropanringes zu erwarten.



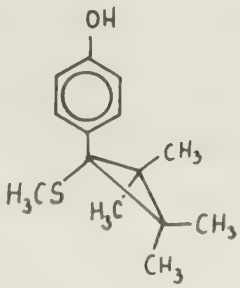
24g

F. Alkylierungen von C-H-aciden Verbindungen mit Thio-cyclopropylchloriden.

Setzt man 18a mit α-metalliertem Malonsäuredimethylester in Methanol um, so entsteht in 12 proz. Ausbeute der (2,2,3,3-Tetramethyl-1-methylthio)-cyclopropyl-malonsäuredimethylester (77), mit Phenolat in 20 proz. Ausbeute das 4-(2', 2', 3', 3'- Tetramethyl-1'- methylthio)-cyclopropylphenol (78).

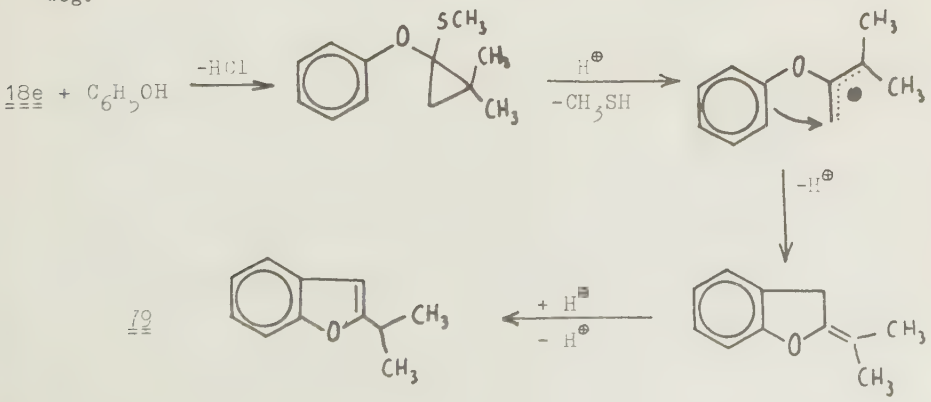


77



78

Das Chlorid 18e reagiert dagegen mit Phenol in Chloroform bei 60°C zum 2-Isopropyl-benzo(b)furan (79), möglicherweise über folgenden Weg.

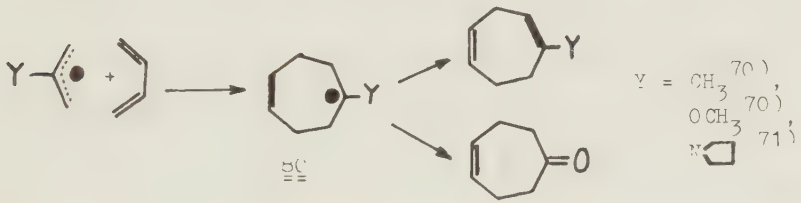


79

Daß bei diesen Reaktionen Additionsprodukte wie 77 oder 78 auftreten, ist überraschend, wenn man bedenkt, daß solche Prozesse im allgemeinen nach S_N2 ablaufen [67]. Ob hier ein S_N2-Mechanismus vorliegt [68], sollte sich nachprüfen lassen, wenn man die Cyclopropylchloride mit einem starken Nucleophil unter ausgesprochenen S_N2-Bedingungen zusammenbringt. Als man jedoch die Verbindung 18a mit Natriumcyanid in HMPT/Äther 120 h bei Raumtemperatur rührte - also unter typischen S_N2-Bedingungen - wurde nur Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Das gleiche ist auch der Fall, wenn man die Reaktionen von 18a mit Natrium-malonester oder - phenolat im aprotischen Medium, etwa in THF oder Dimethoxyäthan durchführen will. In $THF/LiClO_4$ [69] erhielt man aus 18a und Natrium-phenolat nach 2 d nur geringe Mengen an 78; der Reaktionsumsatz lag bei ~10 %.

G. Cycloadditionen mit Methylthio-allylkationen

Wie Hoffmann [70] zeigte, können 2 Methallyl- und 2 Methoxy-allylkationen als Dienophile mit teilweise gutem Erfolg mit Dienen in einer [$\pi\,2_s + \pi 4_s$] Cycloaddition zu Cycloheptenyl-kationen (80) umgesetzt werden. Nach neueren Arbeiten von Schmid [71] erbringen 2-Pyrrolidino-2-hexenyl-Kationen sogar

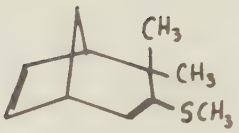


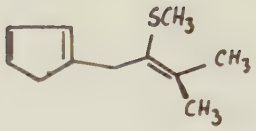
80

noch wesentlich bessere Resultate. Es erscheint nun interessant zu prüfen, ob auch 2-Methylthio-allylkationen mit Dienen zu Cycloaddukten vom Typ 81 bzw. 82 reagieren. Als man Silbertetrafluorborat

12 81 82

auf die isomeren Allylchloride 51 und 52 in Gegenwart eines Überschusses Cyclopentadien bei -60°C in Pentan einwirken ließ, erhielt man ein gelbes Öl, in dessen komplexen NMR-Spektrum drei scharfe Methylsignale zu erkennen sind, die auf den Bicyclus 83 hindeuten. Eine genaue Strukturzuordnung steht jedoch noch aus,

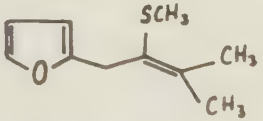




83 84

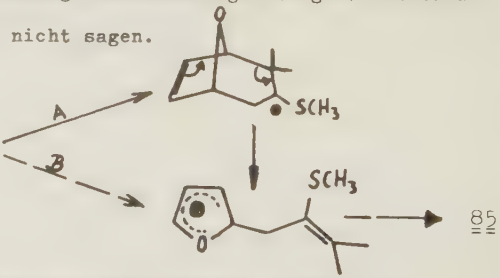
wenngleich die Struktur 84 NMR-spektroskopisch ausgeschlossen werden kann.

In einem anderen Experiment wurde die Addition an Furan versucht. Hier erhielt man ebenfalls ein gelbes Öl, aus dem jedoch ein Feststoff kristallisiert werden konnte, der sich als 2-(2'-Methylthio-3'- methyl - 2'- butenyl) - furan (85) erwies.



85

Ob er durch Cycloaddition und anschließende Fragmentierung (Weg A) oder durch einfache Alkylierung des Furanringes (Weg B) entstanden ist, läßt sich vorderhand nicht sagen.



Die beiden Experimente sind nur als Vorversuche aufzufassen. Durch Variation der Bedingungen sollte es möglich sein, die Ausbeuten zu erhöhen und auch cyclische Produkte zu isolieren. Da sich 2-Methylthio-allylchloride wesentlich einfacher darstellen lassen [53)72)] als

2-Methoxy- und 2-Pyrrolidino-allylchloride, haben sie möglicherweise für Cycloadditionen größere Bedeutung als diese. Auf jeden Fall dürfte es sich lohnen, diese Cycloadditionen weiter zu erforschen, weil eine Synthese von siebengliedrigen Carbocyclen nach Diels-Alder ebenso wichtig sein sollte wie die von sechsgliedrigen.

Zusammenfassung.

1-Alkyl-1-chlor-cyclopropane reagieren bei der Methanolyse nach S_N1 zu Cyclopropyl- und Allyläthern. Der Anteil an Cyclopropyläthern ist abhängig von den Substituenten am Schwefel und am Ring, wobei die Substitution am Ring einen größeren Einfluß hat. Die Cyclopropyläther leiten sich von pyramidalen Thiocyclopropylkationen ab, die Allyläther von durch irreversible Ringöffnung der Cyclopropylkationen herrührenden Allyl- und Allenepisulfonium-Kationen.
Thio-cyclopropyl-Kationen addieren sich an Carbanionen.
2-Methylthio-allyl-Kationen gehen ($_{\pi}4_{s}$ + $_{\pi}2_{s}$) - Additionen an Diene ein.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen. IR: Infrarot-Spektralphotometer IR 8 der Firma Beckmann Instruments Inc., Fullerton, Calif. und Grating Infrared Spektrophotometer 157 G der Firma Perkin Elmer. NMR: "Varian HA 60" und "Varian HA 100" der Firma Varian Associates, Palo Alto, California. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als Standard und sind in τ - Werten angegeben. Lösungsmittel der Proben war, wenn nicht anders angegeben, Tetrachlormethan. Für die NMR-Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quadruplett), sp (Septett) m (Multiplett).

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat "nach Dr. Tottoli" der Firma Büchi, Flawil, Schweiz ermittelt. Sie blieben ebenso wie die Siedepunkte unkorrigiert.

Die Analysen führte das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch Chemischen Instituts der Universität Göttingen aus. Die Olefine wurden von der Firma Fluka, Buchs, Schweiz bezogen.

n-Butyllithium und sek. Butyllithium wurden als 1,6 n Lösung in Hexan bzw. 1 n Lösung in Isopentan von der Firma Metallgesellschaft, Frankfurt geliefert.

Alle Lösungsmittel wurden vor ihrem Gebrauch getrocknet und destilliert.

B. Dichlormethyl-alkyl-sulfide (25, 47 und 48).

Die Dichlormethyl-alkyl-sulfide (25, R = CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, t-C_4H_9, $CH_2C_6H_5$, $CH_2CH{=}CH_2$, C_6H_5) erhielt man nach Holsboer [73] aus den entsprechenden Alkylmerkaptanen gemäß folgendem Reaktionsschema:

$$R\text{-}SH \xrightarrow{Ac_2O/HCOOH\ 73)} RSCHO \xrightarrow{PCl_5\ 73)} RSCHCl_2\ (25)$$

Die Ausbeuten der ersten Stufe blieben allerdings in allen Fällen etwa 20 % unter den Lit.-Werten [73]. Das Dichlormethyl-methyl-sulfid wurde außer nach Lit. [73] noch aus Dimethylsulfid und Phosphorpentachlorid nach Lit. [74] gewonnen. Diese Darstellung ist zwar bequemer und ergibt höhere Ausbeuten (55 % gegenüber 30 % nach Lit. [73]), doch ist das Produkt mit Trichlormethyl-methyl-sulfid verunreinigt. Zur Darstellung des Dichlormethyl-methyl-disulfids (47) und des Dichlormethylsulfensäuremethylesters (48) ging man vom s-Trithian aus, das zunächst nach Lit. [75] zum Dichlormethylsulfenylchlorid (49) chloriert wurde. Durch Umsetzen mit Methanol bzw. Methanthiol kam man zu 48 bzw. 47.

a) 47 : In einem 100ml-Kolben wurden bei -78°C 20g Methylmerkaptan einkondensiert und bei der gleichen Temperatur 30g (200 mmol) 49 unter starkem Rühren langsam zugetropft.

Über Nacht ließ man auf Raumtermperatur kommen, zog den überschüssigen Merkaptan am Rotations-verdampfer ab und destillierte 28g (87 %) 47 vom Sdp. 64-71°C/13 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 3,35 (s, $CHCl_2$), 7,34 (s, CH_3).

b) 48 : 3,2g (20 mmol) 49 wurden in 20 ml abs. Äther gelöst und auf -78°C abgekühlt. Unter Rühren in Inertgasatmosphäre tropfte man langsam 5,7 ml 3,5n $NaOCH_3$ in Methanol hinzu. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur kommen, gab unter Kühlung 50ml Äther und 30ml Wasser zu, wusch die organische Phase 2x mit verd. Sodalsg., trocknete mit Natriumsulfat und destillierte 1,4g (30 %) 48 vom Sdp. 31-37°C/8 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 3,87 (s, $CHCl_2$), 6,82 (s, OCH_3).

C. 1-Alkylthio-1-chlor-cyclopropane (14)

Allgemeine Vorschrift zur "Carben-Addition" an flüssige Olefine:
In einem 100ml Zweihalskolben legte man 40ml 50 proz. Natronlauge, 0,2 g Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBA), 10 ml Pentan und 120 mmol Olefin vor, kühlte unter starkem Rühren (KPG-Rührer) auf 0°C ab und tropfte in die Suspension innerhalb 30 min 100 mmol Alkylthio-dichlormethan (25, 47, 48) ein, so daß die Temperatur nicht über 5°C stieg. Man ließ auf Raumtemperatur kommen, rührte noch 3-4 d, wobei man täglich 0,2 g TEBA zugab und goß dann in 100 ml Wasser. Nach Trennung der Phasen, Trocknen der org. Phase und Abziehen des Pentans hinterblieb das Rohprodukt, welches anschließend destilliert wurde.

Allgemeine Vorschrift zur "Carben-Addition" an gasförmige Olefine:
In einem 200 ml-Autoklaven, den man in einem CO_2/Methanol-Kältebad auf -70°C abgekühlt hatte, kondensierte man 150 - 200 mmol des Olefins, gab 40 ml 50 proz. Natronlauge, 1g TEBA, 10 ml Pentan und

100 mmol Alkylthio-dichlormethan (25) hinzu, schloß den Autoklaven und schüttelte bei Raumtemperatur eine Woche. Aufarbeitung wie bei C.1.

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-methylthio-cyclopropan (18a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 12,8 g (72 %) 18a mit Sdp. 78°C/15 Torr und Schmp. 12-13°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,8 (s, SCH_3), 8,75 (s, $2CH_3$), 8,73 (s, $2CH_3$)

$C_8H_{15}ClS$ (178,5 , 18a) Ber. C 53,98 H 8,47 S 17,95

Gef. C 53,99 H 8,41 S 17,59

r-1-Chlor-c-2,t-3-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (18b): Darstellung nach C.2. Man erhielt 3g (20 %) mit Sdp.88°C/56 Torr

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,77 (s, SCH_3), 8,75 (s, $2CH_3$), 8,72 - 9,1 (m,2CH)

r-1-Chlor-t-2,t-3-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (18c) und 1-1-Chlor-c-2,c-3-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (18d): Darstellung nach C.2. Man erhielt 4g (26 %) des exo/endo-Gemisches vom Sdp.80-82°C/62 Torr. Eine Trennung von 18c und 18d wurde nicht durchgeführt. Beide haben das gleiche NMR-Spektrum.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,78 (s, SCH_3), 8,78 (s, $2CH_3$), 8,7-9,0 (m,2CH)

1-Chlor-2,2-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (18e): Darstellung nach C.2. Man erhielt 8,5g (57 %) mit Sdp. 65°C/15 Torr

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,71 (s, SCH_3), 8,60 (s, $2CH_3$), 8,9 und 9,00 (AB, J=6Hz, 2CH)

6-Chlor-6-methylthio-bicyclo (3.1.0)-hexan (18f): Darstellung nach C.1. Man erhielt 3,9g (24 %) vom Sdp. 100-115°C/12 Torr. Während der Destillation trat Umlagerung zu 69 ein.

^{1}H-NMR (18f, CCl_4): τ = 7,75 (s,SCH_3), 7,8-8,3 (m,übrige H).

^{1}H-NMR (6$\underline{\underline{9}}$, CCl_4): τ = 4,4 (m, =CH), 5,55 (m, CH), 7,77 (s, SCH_3), 7,7-8,3 (m, übrige H)

1-Äthylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (1$\underline{\underline{9}}$a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 13,5 g (70 %) mit Sdp. 88°C/12 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,25 (q, J = 7Hz, CH_2), 8,76 (s, $4CH_3$), 8,76 (t, J=7Hz, CH_3)

$C_9H_{17}ClS$ (192,5 ; 1$\underline{\underline{9}}$a) Ber. C 56,77 H 8,92 S 16,70
Gef. C 57,05 H 9,05 S 16,79

r-1-Äthylthio-1-chlor-c-2,t-3-dimethyl-cyclopropan (1$\underline{\underline{9}}$b): Darstellung nach C.2. Man erhielt 3 g (18 %) mit Sdp. 96°C/62 Torr.
^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,25 (q, J=7Hz, CH_2), 8,76 (t,J=7Hz, CH_3), 8,78 (s, $2CH_3$), 8,8-9,1 (m,2CH).

r-1-Äthylthio-1-chlor-c-2,c-3-dimethyl-cyclopropan (1$\underline{\underline{9}}$c) und r-1-Äthylthio-1-chlor-t-2,t-3 dimethyl-cyclopropan (1$\underline{\underline{9}}$d): Bei der Darstellung nach C.2. fällt das exo-endo-Epimerengemisch im Verhältnis 1:2 an. Man erhielt 4,1g (25 %) Gemisch mit Sdp. 73°C/12 Torr. Zur Abtrennung des Epimeren 1$\underline{\underline{9}}$d ließ man das Gemisch über neutrales Aluminiumoxid mit Äther als mobile Phase laufen (Substanz: Al_2O_3 = 1:50). Die Säule hatte einen kleinen Querschnitt und wurde gut gekühlt, da die auf ihr stattfindenden Reaktionen exotherm sind. Das Eluat wurde evaporiert und gleich destilliert. Bei Sdp 48°C/15 Torr ging zunächst das Dien 3$\underline{\underline{0}}$ über, bei Sdp. 81°C/15 Torr wurden 0,6g (5 % Gesamtausbeute) 1$\underline{\underline{9}}$d aufgefangen. Dieses wurde in Essigester bei -60°C umkristallisiert.

^{1}H-NMR (19d, CCl_4): τ = 7,22 (q, J=7Hz, CH_2), 8,85 (t, J=7Hz, CH_3), 8,7-9,0 (m, 2CH), 8,79 (d,J=2Hz, $2CH_3$).

$C_7H_{13}ClS$ (164, 5; 19d) Ber. C 51,27 H 7,99 S 19,55
Gef. C 50,87 H 7,90 S (21,37)

^{1}H-NMR (19c; im Rohprodukt nachzuweisen; CCl_4):
τ = 7,23 (q,J=7Hz,CH_2), 8,86 (t,J=7Hz, CH_3). 8,7-9,0 (m, 2CH), 8,80 (s,$2CH_3$)

^{1}H-NMR (30; CCl_4): τ = 3,9 (q,J=7Hz, =CH), 3,67 (AMX,J_1 = 17Hz,J_2=10Hz). 4,96 (ABX,J_1 = 2,5Hz,J_2 =10Hz, =CH), 4,44 (ABX, J_1 = 2,5Hz, J_2 = 10Hz, = CH), 7,45 (q, J = 7Hz,CH_2 8,85 (t, J = 7Hz, CH_3), 8,05 (d, J = 7Hz, CH_3)

$C_7H_{12}S$ (128; 30) Ber. C 65,69 H 9,45 S 25,05
Gef. C 65,54 H 9,38 S 24,39

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-isopropylthio-cyclopropan (20a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 13,8 g (67 %) vom Sdp. 93°C/12 Torr und Schmp. 23 - 24°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,80 (sp, J = 7Hz, CH), 8,77 (d,J = 7Hz, $2CH_3$), 8,82 (s, $2CH_3$), 8,85 (s,$2CH_3$).

$C_{10}H_{19}ClS$ (206,5; 20a) Ber. C 58,31 H 9,30 S 15,57
Gef. C 58,22 H 9,22 S 15,49

1-tert.Butylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (21a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 1,4g (34 %) aus einem 20 mmol-Ansatz vom Sdp. 108°C/12 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 8,58 (s, $3CH_3$), 8,77 (s, $2CH_3$), 8,80 (s, $2CH_3$).

1-Allylthio-1-chlor-2,2,2,2-tetramethyl-cyclopropan (22a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 5,1g (25 %) mit Sdp. 100°C/15 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 3,8-4,5 (m, =CH), 4,7 - 5,1 (m, 2=CH), 6,68 (d, J=7Hz,CH_2), 8,82 (s, $4CH_3$)

$C_{10}H_{17}ClS$ (204,5; 22a) Ber C 58,88 H 8,40 S 15,72
Gef. C 59,82 H 8,51 S 16,07

1-Benzylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (23a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 13,5g (53 %) mit Sdp. 128°C/0,8 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,16 (s, CH_2), 2,6-3,0 (m, C_6H_5), 8,88 (s, $2CH_3$), 9,11 (s, $2CH_3$).

$C_{14}H_{19}ClS$ (254, 5; 23a) Ber. C 66,20 H 7,54 S 12,62

Gef. C 66,20 H 7,55 S 12,46

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-phenylthio-cyclopropan (24a): Darstellung nach C.1. Man erhielt 15,5g (65 %) mit Sdp. 85°C/0,1 Torr und Schmp. 45°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,82 (m, C_6H_5), 8,69 (s, $2CH_3$), 8,74 (s, $2CH_3$).

D. Methanolyse der Cyclopropylchloride 18 - 24.

1. Durchführung der Methanolysen und physikalische Daten der Produkte.

Jeweils 10 mmol der Cyclopropylchloride 18 - 24 wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 20 mmol Natriummethylat in 10 ml Methanol versetzt. Unter Rühren ließ man einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Der Fortgang der Solvolyse war an der Menge des ausgefallenen Kochsalzes abzuschätzen. Wenn sich diese Menge bei 10 min. Erhitzen auf 60°C nicht vergrößerte, wurde abgebrochen und aufgearbeitet. Dazu wurden 30 ml Äther und 20 ml Wasser zugefügt. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und destilliert. Eine Angabe der Siedepunkte ist jedoch nicht sinnvoll, da die Methyläther-Gemische über eine Spanne von 20° übergingen. Die anfallenden Produktgemische wurden nur in einigen Fällen gaschromatographisch getrennt. Im allgemeinen entnahm man ihre Zusammensetzung dem NMR-Spektrum. Die Ausbeuten lagen in allen Fällen über 85 %.

18a: Man erhielt 1,5g (86 %) des Gemisches aus 31a und 38a (84:16)

1-Methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-1-methylthio-cyclopropan (31a):

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,71 (s, OCH_3), 8,07 (s, SCH_3), 8,84 (s, $2CH_3$), 8,90 (s, $2CH_3$).

4-Methoxy-2,4-dimethyl-3-methylthio-2-penten (38a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,00 (s, OCH_3), 7,90 (s, SCH_3), 7,92 (s, CH_3), 8,04 (s, CH_3), 8,58 (s, $2CH_3$).

18b: Man erhielt 1,3g (89 %) des Gemisches aus 31b und 38b (90:10).

r-1-Methoxy-c-2,t-3dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (31b)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,72 (s, OCH_3), 7,94 (s, SCH_3), 8,81 (d, J=5Hz, CH_3), 8,90 (d, J=5Hz, CH_3), 9,0-9,4 (m,2CH)

4-Methoxy-3-methylthio-2-penten (38b)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,84 (s, OCH_3), 7,84 (s, SCH_3), 8,15 (d, J=4Hz, CH_3), 8,75 (d, J=4Hz, CH_3), 4,10 (q, J=4Hz, = CH), 6,27 (q, J=4Hz, CH).

18c + 18d : Bei der Methanolyse des Gemisches aus 18c und 18d (1:2) fielen 1,25g (86 %) des Gemisches der Methyläther 31c, 31d und 38b (20:28:52) an.

r-1-Methoxy t-2,t-3-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (31c)

^{1}H-NMR (31c; CCl_4): τ = 6,74 (s, OCH_3), 7,95 (s, SCH_3), 8,93 (s, $2CH_3$), 8,9-9,2 (m, 2CH)

r-1-Methoxy-c-2,c-3-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (31d)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,80 (s, OCH_3), 8,00 (s, SCH_3), 8,95 (s, $2CH_3$), 8,9-9,2 (m, 2CH).

2-Methoxy-3-methylthio-3-penten (38b) siehe oben.

18e: Man erhielt 1,3g (89 %) 31f mit Sdp. 43°C/15 Torr.

1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-methylthio-cyclopropan (31f)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,67 (s, OCH_3), 7,90 (s, SCH_3), 8,67 (s, CH_3), 8,75 (s, CH_3), 9,3-9,42 (AB, J=5Hz, 2CH)

18g: Man erhielt 1,35g 38g (85 %) mit Sdp. 86°C/12 Torr.

3-Methoxy-2-methylthio-cyclohexen (38g)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 4,55 (t,J=4Hz, =CH), 6,40 (t, J=4Hz, CH), 6,78 (s, OCH_3) 7,84 (s, SCH_3), 7,8-8,5 (m, übrige H)

19a: Man erhielt 1,7g (90 %) des Gemisches 32a und 39a (85:15)

1-Äthylthio-1-methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (32a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,72 (s, OCH_3), 7,54 (q, J=7Hz, CH_2), 8,80 (t,J=7Hz, CH_3), 8,85 (s, $2CH_3$), 8,92 (s, $2CH_3$).

3-Äthylthio-4-methoxy-2,4-dimethyl-2-penten (39a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,02 (s, OCH_3), 7,54 (q, J=7Hz, CH_2), 7,92 (s, CH_3), 7,96 (s, CH_3), 8,60 (s, $2CH_3$), 8,92 (t, J=7Hz, CH_3).

19b: Man erhielt 1,4g (87 %) des Gemisches 32b und 39b (92:8)

r-1-Äthylthio-1-methoxy-c-2,t-3-dimethyl-cyclopropan (32b)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,73 (s, OCH_3), 7,55 (q, J=7Hz, CH_2), 8,85 (s,$2CH_3$), 8,82 (t, J=7Hz,CH_3), 9,0-9,4 (m, 2CH)

3-Äthylthio-4-methoxy-2-penten (39b)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,85 (s, OCH_3), 7,55 (q, J=7Hz, CH_2), 8,82 (t, J=7Hz, CH_3), 8,17 (d,J=3Hz, CH_3), 8,75 (d, J=3Hz, CH_3), 4,12 (q, J=3Hz, =CH),6,30 (q, J=3Hz, CH)

19c und 19d: Bei der Methanolyse von 19d fielen die Methyläther 32c, 32d und 39b im Verhältnis 14:30:56 an, bei dem 1:2-Gemisch aus 19c und 19d im Verhaltnis 18:25:57. Daraus berechnen sich die Ergebnisse von 19c zu 20:22:58.

r-1-Äthylthio-1-methoxy-t-2,t-3-dimethyl-cyclopropan (32d)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,80 (s, OCH_3), 7,38 (q, J=3Hz, CH_2), 8,79 (t, J=3Hz, CH_3), 8,90 (s, $2CH_3$), 8,8-9,1 (m,2CH)

r-1-Äthylthio-1-methoxy-c-2,c-3-dimethyl-cyclopropan (32c)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,74 (s, OCH_3), 7,38 (q, J=3Hz, CH_2), 8,79 (t, J =3Hz, CH_3), 8,89 (s, $2CH_3$), 8,8-9,1 (m, 2CH).

3-Äthylthio-2-methoxy-3-penten (39b) siehe oben.

20a: Man erhielt 1,75g (87 %) des Gemisches aus 33a und 40a (92:8) mit Sdp 55-65°C/12 Torr.

1-Methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-1-isopropylthio-cyclopropan (33a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,70 (s.OCH_3), 7,08 (sp, J=7Hz, CH), 8,76 (d,J=7Hz, $2CH_3$), 8,88 (s, $2CH_3$), 8,92 (s, $2CH_3$)

4-Methoxy-2,4-dimethyl-3 isopropylthio-2-penten (40a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,00 (s, OCH_3), 7,15 (sp, J=7Hz, CH), 7,92 (s, $2CH_3$), 8,60 (s, CH_3), 8,65 (s, CH_3), 8,94 (t, J=7Hz, $2CH_3$)

21a: Aus einem 2,5 mmol-Ansatz erhielt man bei der Methanolyse 0,43g (86 %) 34a. Auf eine Destillation wurde wegen der geringen Menge verzichtet.

1-tert.Butylthio-1-methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (34a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,67 (s, OCH_3), 8,73 (s, $3CH_3$), 8,84 (s, $2CH_3$), 9,00 (s, $2CH_3$)

22a: Man erhielt 1,9g (88 %) des Gemisches aus 35a und 42a (72:28)

1-Allylthio-1-methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (35a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 3,8-5,2 (m, 3=CH), 6,68 (s, OCH_3), 6,92 (d,J=7Hz,CH_2), 8,85 (s, $2CH_3$), 8,92 (s, $2CH_3$).

3-Allylthio-4-methoxy-2,4-dimethyl-2-penten (42a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 3,8-5,2 (m,3=CH), 6,85 (d, J=7Hz, CH_2), 7,00 (s, OCH_3), 7,90 (s, CH_3), 7,97 (s, CH_3), 8,60 (s, $2CH_3$).

23a: Man erhielt 2,2g (88 %) des Gemisches aus 36a und 43a (70:30).

1-Benzylthio-1-methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (36a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,7-3,0 (m, C_6H_5), 6,40 (s, CH_2), 6,70 (s, OCH_3), 8,93 (s, $2CH_3$), 9,10 (s, $2CH_3$).

3-Benzylthio-4-methoxy-2,4-dimethyl-2-penten (43a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,6-3,0 (m, C_6H_5), 6,40 (s, CH_2), 7,04 (s, OCH_3), 8,00 (s, CH_3), 8,03 (s, CH_3), 8,66 (s, $2CH_3$).

24a: Man erhielt 2,0g (85 %) des Gemisches aus 37a und 44a (43:57)

1-Methoxy-2,2,3,3-tetramethyl-1-phenylthio-cyclopropan (37a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,7-3,0 (m, C_6H_5), 6,67 (s, OCH_3), 8,82 (s, $2CH_3$), 8,86 (s, $2CH_3$)

4-Methoxy-2,4-dimethyl-3-phenylthio-2-penten (44a)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,7-3,0 (m, C_6H_5), 6,97 (s, OCH_3), 7,82 (s,CH_3), 7,93 (s, CH_3), 8,64 (s, $2CH_3$).

2. Kinetische Untersuchungen zur Methanolyse von 18a -24a.

a) Ausführung der Messungen

Aus einer auf 0°C (bzw. -15°C) abgekühlten Lösung von 10 mmol Cyclopropylchlorid (18a - 24a) in 50 ml abs. Methanol wurden 10 Proben zu 5 ml entnommen und in einem 25 ml Erlenmeyerkölbchen mit 5 ml 0,408 n $NaOCH_3/CH_3OH$ gemischt. Die Reaktionskölbchen wurden mit einem Stopfen verschlossen und in ein auf 18°C (bzw. 0°C) thermostatiertes Bad gebracht. Nach 2 min. wurde der Nullpunkt bestimmt. Zu bestimmten Zeiten wurden die Proben gezogen, und mit n/10 HCl der $NaOCH_3$-Gehalt gegen Phenolphtalein titriert. Außer bei 21a und 24a wurden alle Messungen wiederholt. Der Fehler lag in allen Fällen unter $\pm$ 1 %. Die Bestimmung der Solvolysekonstanten erfolgte nach folgender Formel:

$$k = 2{,}303 \cdot \log \frac{V_o - V_\infty}{V_t - V_\infty} \cdot 1/t = 2{,}303 \cdot \log V_{red} \cdot 1/t$$

V_o = ml n/10 HCl beim Nullpunkt der Messung (t = 0 min)

V_t = ml n/10 HCl zur Zeit t

V_∞ = ml n/10 HCl nach vollständiger Umsetzung, $t=t_\infty \approx 10.t_{1/2}$

$C^o_{NaOCH_3}$ = 0,204 n (Ausgangskonzentration an Natriummethylat)

C^o_{CP} = Ausgangskonzentration des Cyclopropylchlorids

Die log V_{red}-Werte wurden gegen die Zeit aufgetragen, und aus den Steigungen der Geraden die Solvolysekonstanten ermittelt.

b. Meßreihen

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-methylthio-cyclopropan (18a):

T = 0°C

C^{o}_{CP} = 0,1032 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	19,3	0
15	19,0	0,017
30	18,4	0,052
45	17,9	0,084
75	17,4	0,118
135	16,8	0,163
210	15,8	0,250
540	12,2	0,949
∞	11,3	

$k = 6,55 \cdot 10^{-5} sec^{-1}$

C^{o}_{CP} = 0,0972 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	18,4	0
30	17,6	0,058
60	16,3	0,172
120	15,7	0,238
180	15,1	0,315
240	15,0	0,335
300	14,8	0,359
360	14,1	0,484
∞	12,0	

$k = 5,91 \cdot 10^{-5} sec^{-1}$

Der Mittelwert ergibt sich zu $k = 6,2 \cdot 10^{-5} sec^{-1}$. Die Halbwertszeit beträgt 3,1 h.

T = 18°C (vgl. Bild 17.)

C^{o}_{CP} = 0,1051 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	18,1	0
15	15,45	0,202
30	13,9	0,398
45	12,85	0,602
60	12,1	0,845
75	11,7	1,067
90	11,5	1,244
105	11,35	1,448
∞	11,1	

$k = 5,28 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

C^{o}_{CP} = 0,1042 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	17,9	0
15	15,3	0,200
30	13,8	0,402
45	12,75	0,610
60	12,0	0,835
75	11,6	1,04
90	11,45	1,248
105	11,3	1,451
∞	11,05	

$k = 5,29 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

Der Mittelwert ist $k = 5,28 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$. Die Halbwertszeit beträgt 21,9 min.

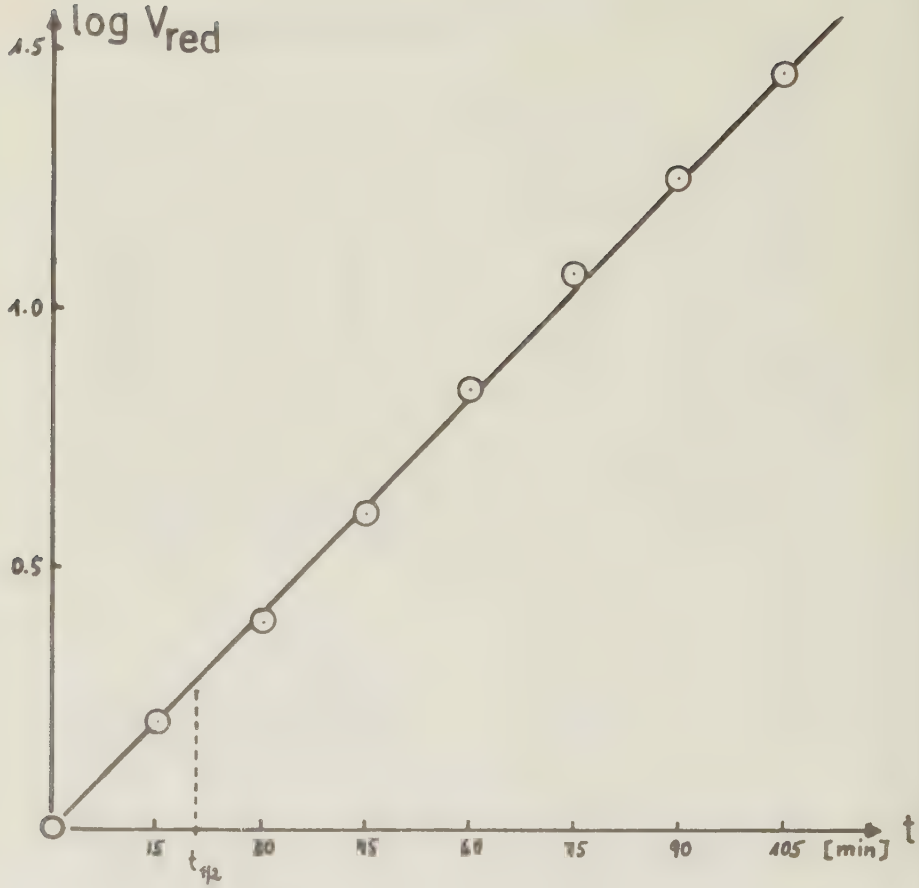


Bild 17. Kinetik der Methanolyse von 18a bei 18°C.

1-Äthylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (19a):

T = 18°C

C^{o}_{CP} = 0,0816 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	18,66	0
10	17,20	0,139
20	15,83	0,327
30	15,10	0,500
35	14,54	0,639
45	14,07	0,848
55	13,84	1,004
65	13,60	1,266
∞	13,31	

$k = 7,17 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

C^{o}_{CP} = 0,0679 n

t (min)	V(ml)	log V_{red}
0	18,64	0
10	17,05	0,208
20	16,32	0,352
30	15,74	0,514
40	15,10	0,783
50	14,92	0,968
60	14,75	1,142
70	14,65	1,287
∞	14,46	

$k = 7,15 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

Der Mittelwert ist $7,16 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$. Die Halbwertszeit beträgt 16,13 min.

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-phenylthio-cyclopropan (24a):

T = 18°C

C^{o}_{CP} = 0,0658 n

t (h)	V (ml)	log V_{red}
0	20,40	0,007
0,5	20,30	0,013
1	20,22	0,041
2	19,84	0,086
4	19,31	0,214
10	17,98	0,437
22	16,46	0,500
26	16.16	0,528
27	16.04	
∞	14,20	

$k = 1,27 \cdot 10^{-5} sec^{-1}$; $t_{1/2}$ = 15,15 h

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-isopropylthio-cyclopropan (20a):

T = 18°C

C^{o}_{CP} = 0,0624 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	17,43	0
10	16,82	0,112
20	16,10	0,297
30	15,57	0,514
45	15,0	1,030
60	14,85	1,428
75	14,82	1,768
90	14,80	2,124
∞	14,75	

$k = 9,54 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

C^{o}_{CP} = 0,0527 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	17,57	0
10	16,83	0,110
20	15,68	0,378
30	15,10	0,620
45	14,74	0,888
50	14,56	1,132
60	14,48	1,307
70	14,40	1,609
80	14,37	1,814
∞	14,32	

$k = 9,48 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

Der Mittelwert ist $k = 9,51 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$. Die Halbwertszeit beträgt 12 min.

1-tert.Butylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (21a):

T = 18°C ; C^{o}_{CP} = 0,0762 n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	18,46	0
2	17,76	0,061
4	16,87	0,151
8	15,97	0,265
10	15,39	0,362
12	15,06	0,428
16	14,62	0,535
20	14,08	0,713
24	13,84	0,826
∞	13,03	

$k = 1,33 \cdot 10^{-3} sec^{-1}$. Die Halbwertszeit beträgt 8,68 min.

1-Allylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (22a):

$T = 18^{\circ}C$;

$C^{\circ}_{CP} = 0{,}0607$ n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	19,72	0
15	18,76	0,078
30	17,94	0,158
45	17,34	0,226
60	16,70	0,316
90	16,24	0,394
120	15,76	0,491
150	15,38	0,590
∞	13,88	

$k = 1{,}62 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

$C^{\circ}_{CP} = 0{,}0538$ n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	19,12	0
30	18,04	0,124
60	17,22	0,251
90	16,54	0,392
120	16,16	0,497
150	15,80	0,629
180	15,64	0,704
210	15,32	0,905
240	15,22	0,994
∞	14,78	

$k = 1{,}58 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

Der Mittelwert ist $k = 1{,}60 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$. Die Halbwertszeit beträgt 72,2 min.

1-Benzylthio-1-chlor-2,2,3,3-tetramethyl-cyclopropan (23a):

$T = 18^{\circ}C$

$C^{\circ}_{CP} = 0{,}0683$ n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	19,40	0
15	18,73	0,056
30	18,25	0,103
45	17,80	0,151
60	17,40	0,200
90	16,84	0,276
120	16,28	0,370
150	15,86	0,456
180	15,32	0,542
∞	13,96	

$k = 1{,}20 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

$C^{\circ}_{CP} = 0{,}0669$ n

t (min)	V (ml)	log V_{red}
0	19,16	0
30	18,18	0,101
60	17,44	0,198
90	16,92	0,280
120	16,50	0,362
180	15,86	0,526
240	15,48	0,664
300	15,16	0,827
360	15,00	0,940
∞	14,46	

$k = 1{,}02 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$

Der Mittelwert ist $k = 1{,}11 \cdot 10^{-4} sec^{-1}$; $t_{1/2} = 1{,}73$ h

E. 2-Methylthio-allyl-Verbindungen

1,1 -Dimethyl-2-methylthio-2-propenol (54): Zu einer Lösung von 7,4g (0,1 Mol) Methyl-vinyl-sulfid (dargestellt aus 2-Methylthio-äthanol und geschm. KOH [76]) in THF/HMPT (400 ml, 9:1) bei -78°C wurden 90 mmol sek. Butyllithium (1n-Lösung in Isopentan) innerhalb einer Stunde getropft, so daß die Temperatur nicht über -60°C stieg. Die Lösung nahm bald eine orange, manchmal auch eine schwarzviolette Färbung an. Anschließend rührte man noch 10 min und tropfte dann langsam 4,64 g (80 mmol) Aceton zu. Man ließ noch 30 min bei -78°C rühren und dann auf Raumtemperatur kommen. Danach gab man 200 ml Äther und 200 ml Wasser zu, extrahierte die wäßrige Phase 3x mit Äther, trocknete über Natriumsulfat, zog den Äther ab und destillierte den Rückstand. Man erhielt 6,0 g (51 %) mit Sdp. 74°C/12 Torr und Schmp. 28°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 4,64 (br s, =CH), 5,42 (br s, =CH), 7,34 (br s, OH, verschwand beim Ausschütteln mit D_2O), 7,76 (s, SCH_3), 8,55 (s, $2CH_3$)

IR (Film) : ν = 3430 (breit, OH), 1590 (C=C) cm^{-1}

$C_6H_{12}OS$ (132;54) Ber. C 54,60 H 9,16
Gef. C 54,86 H 9,10

3-Chlor-3-methyl-2-methylthio-1-buten (51) und 1-Chlor-3-methyl-2-methylthio-2-buten (52): 5,3 g (40 mmol) 54 wurden in 3,5 g Pyridin und 60 ml Äther vorgelegt und unter Stickstoff auf -12°C abgekühlt. Dazu wurden 4,8 g (40 mmol) Thionylchlorid in 50 ml Äther innerhalb von 30 min getropft, so daß die Temperatur nicht über -5°C stieg. Anschließend gab man noch 1 g Lithiumschlorid zu und hielt 3 h bei 0°C

und 30 min bei 10°C. Die hellgelbe Suspension wurde in Eiswasser gegossen, und die wäßrige Phase 3x ausgeäthert. Die organischen Phasen wusch man mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und Wasser, trocknete über Natriumsulfat, engte am Rotationsverdampfer ein und destillierte. Man erhielt 3,6 g (60 %) des Gemisches 51 und 52 (1:4) mit Sdp. 70-78°C/15 Torr.

$C_6H_{11}ClS$ (150,5; 51 + 52) Ber. C 48,04 H 7,39
Gef. C 49,01 H 7,54

Das Isomere 51 ließ sich von 52 abtrennen, indem man das Gemisch (24 mmol) bei Raumtemperatur in HMPT/Äther mit 1,05 g (19 mmol) Natriummethylat 24 h reagieren ließ, aufarbeitete und destillierte. Man erhielt 0,65 g (90 %) 51 mit Sdp. 70-72°C/13 Torr.

^{1}H-NMR (51; CCl_4): τ = 4,52 (d, J=1,5Hz, =CH), 5,25 (d,J=1,5Hz, =CH), 7,75 (s, SCH_3), 8,18 (s, $2CH_3$).

^{1}H-NMR (52; CCl_4): τ = 5,65 (s, CH_2), 7,75 (s, SCH_3), 8,0 (s, CH_3), 8,08 (s, CH_3).

Methanolyse der Allylchloride 51 und 52. 51: 0,65 g (4,3 mmol) 51 wurden in 10 ml 0,5 n $NaOCH_3$ in CH_3OH gelöst und 5 h bei 60°C gehalten. Anschließend ließ man abkühlen und gab 30 ml Äther und 20 ml Wasser zu, trennte die Phasen, trocknete die Ätherphase und zog den Äther ab. Im Rohprodukt erhielt man 0,5 g (80 %) des 2:3-Gemisches 38e und 38f. Die Methanolyse des Isomerengemisches 51 + 52 (1:4) wurde in gleicher Weise durchgeführt. Aus 1,5 g (10 mmol) 51 + 52 erhielt man 1,2 g (80 %) 38e und 38f im Verhältnis 88:12.

1-Methoxy-3-methyl-2-methylthio-2-buten (38e)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 5,87 (s, CH_2), 6,70 (s, OCH_3), 7,77 (s, SCH_3), 8,00 (s, CH_3), 8,12 (s, CH_3).

3-Methyl-2-methylthio-3-methoxy-1-buten (38f)

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 4,86 (d, J=1Hz, =CH), 5,39 (d, J=1Hz, = CH), 6,94 (s, OCH_3), 7,82 (s, SCH_3), 8,67 (s, $2CH_3$).

2-Methylthio-2-propenol (62): Aus 8 g Paraformaldehyd, 300 ml THF und 0,5 ml BF_3-Atherat stellte man sich nach Schlosser [79] zunächst eine Lösung von monomerem Formaldehyd in THF her, die man bei -78°C hielt. Anschließend gab man in einem 1 l Dreihalskolben 7,4 g (0,1 Mol) Methyl-vinyl-sulfid, 40 ml HMPT und 360 ml THF zusammen und metallierte das Sulfid mit 90 mmol sek. Butyllithium. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 10 min und tropfte dann die Formaldehyd-Lösung schnell zu. Man rührte 2 h bei -78°C und ließ dann auf Raumtemperatur kommen. Aufarbeitung wie E.1.

Man erhielt 5 g (55 %) 62 mit Sdp. 78°C/15 Torr und Schm. -2°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 4,65 (br s, =CH), 5,22 (br s, =CH), 5,84 (br s, CH_2), 5,90 (br s, OH, verschwand beim Ausschütteln mit D_2O), 7,20 (s, SCH_3).

IR (Film) : ν = 3400 (OH), 1600 (C=C) cm^{-1}

C_4H_8OS (104; 62) Ber. C 46,20 H 7,75 S 30,83

Gef. C 46,24 H 7,74 S 29,55

1-Chlor-2-methylthio-2-propen (61): 4,2 g (40 mmol) 62, 3,2 g Pyridin, 2 g LiCl, 10 ml HMPT und einige Körnchen Triphenylmethan wurden in 40 ml Äther gelöst und die Lösung auf -30°C abgekühlt. In diese ließ man bis zur beginnenden Rotfärbung n-Butyllithium tropfen, und gab dann innerhalb von 15 min 4,8 g (40 mmol) Thionylchlorid zu. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur kommen und rührte noch 2 h bei 60°C. Aufarbeitung wie E.2. Man erhielt 1,2 g (25 %) 61 mit Sdp. 49°C/15 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 4,56 (br s,=CH), 5,12 (br s, =CH),
5,84 (d,J=1Hz,CH_2), 7,68 (s, SCH_3).

IR (Film) : ν = 1605 (C=C), 1265 (C-Cl) cm^{-1}

C_4H_7ClS (122,5; 61) Ber. C 39,38 H 5,78 S 26,28
Gef. C 39,13 H 5,70 S (24,31)

Methanolyse von 61: Die Methanolyse wurde wie bei E.3. durchgeführt. Aus 1,2 g (9,8 mmol) 61 erhielt man 1 g (86 %) 38h mit Sdp. 55°C/15 Torr.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 4,78 (t,J=1Hz, =CH), 5,24 (br s, =CH(,
6,04 (d,J=1Hz,CH_2), 6,75 (s, OCH_3), 7,75 (s,SCH_3)

F. Alkylierungen mit Cyclopropylchloriden

4-(2', 2', 3', 3'- Tetramethyl-1'-methylthio)-cyclopropylphenol (78): 1g (10,5 mmol) Phenol wurden in 3 ml Methanol gelöst und mit 2,7 ml 3,7 n $NaOCH_3$ in CH_3OH versetzt. Unter Rühren tropfte man 1,78 g (10 mmol) 18a hinzu, rührte 24 h bei Raumtemperatur und löste dann in 50 ml Äther. Mit 20 proz. Natronlauge wurden die phenolischen Anteile herausgelöst. Die organische Phase enthielt die Methyl- und Phenyläther des Cyclopropans und der offenkettigen Derivate. Die alkalisch-wäßrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert, die Phenole mit Äther extrahiert und die Ätherlösung am Rotationsverdampfer eingedampft. Nach Abdestillieren des Phenols im Ölpumpenvakuum blieben 0,345 g (20 %) 78 übrig, das nicht völlig vom Phenol befreit werden konnte.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,6-3,4 (m, C_6H_4), 3,68 (s, OH, verschwand beim Schütteln mit D_2O), 8,25 (s, SCH_3), 8,65 (s, $2CH_3$), 9,04 (s, $2CH_3$).

IR (Film) : ν = 3330 (OH); 1600, 1530, 1110, 1020, 810 (p-subst. Benzol) cm^{-1}.

(2,2,3,3-Tetramethyl-1-methylthio)-cyclopropyl-malonsäure-dimethylester (77): 1,1 g (12 mmol) Malonsäuredimethylester wurden in 2 ml Methanol gelöst und mit 3,24 ml 3,7 n $NaOCH_3$ in CH_3OH versetzt. Man rührte eine Stunde bei 60°C, ließ dann auf Raumtemperatur abkühlen und tropfte unter Rühren 1,78 g (10 mmol) 18a hinzu. Dabei schied sich allmählich NaCl ab. Nach 3 h gab man 30 ml Äther und 30 ml Wasser zu, wusch die organische Phase mit $NaHCO_3$-Lösung, trocknete und destillierte. Man erhielt 0,3 g (11,5 %) 77 mit Sdp. 95°C/0,08 Torr und Schmp. 96°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 6,26 (s, $2OCH_3$), 6,56 (s, CH), 7,82 (s, SCH_3), 8,65 (s, $2CH_3$), 8,90 (s, $2CH_3$).

$C_{13}H_{22}O_4S$ (262; 77) Ber. C 56,93 H 8,03
Gef. C 57,33 H 8,16

2-Isopropyl-benzo(b)furan (79): 5g (50 mmol) Phenol wurden in 10 ml Chloroform gelöst und mit 1,5 g (10 mmol) 18e versetzt. Man rührte 24 h bei 60°C, wobei die Lösung zunächst rot und dann zusehends dunkler wurde und gleichzeitig ein Geruch nach HCl und Methanthiol zu bemerken war. Anschließend goß man in 30 ml Wasser und wusch die organische Phase mit verd. Natronlauge phenolfrei. Nach Trocknen und Destillation erhielt man 0,6 g (37 %) 79 mit Sdp. 46°C/0,15 Torr. Das NMR-Spektrum stimmte mit Lit. [79]-Angaben überein.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,5-3,0 (C_6H_4,m), 3,72 (t,J=1Hz,CH), 6,92 (sp, J=7Hz,CH), 8,64 (d, J=7Hz, $2CH_3$)

G. (3+4)- Additionen von 2-Methylthio-allyl-Kationen an Diene.

4,4-Dimethyl-3-methylthio-bicyclo-(3.2.1)-2-octen (83): Man legte 1,5 g (10 mmol) des 1:4-Gemisches der Allylchloride 51 und 52, 1 g Soda, 20 ml Cyclopentadien und 20 ml Pentan vor, kühlte auf -60°C ab und dunkelte den Reaktionskolben ab. Unter starkem Rühren gab man in kleinen Portionen eine Mischung aus 1 g Soda und 1,95 g (10 mmol) $AgBF_4$ hinzu. Über Nacht ließ man auf Raumtemperatur kommen. Nach weiteren 5 h tropfte man unter Kühlen 80 ml 7 proz. Salpetersäure zu und filtrierte. Das Filtrat wurde mit ges. $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhielt 0,5 g (27 %) eines gelben Öls mit Sdp. 100-130/8 Torr, aus dem kein Feststoff kristallisiert werden konnte.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 7,94 (s,SCH_3), 8,73 (s, CH_3), 9,01 (s, CH_3), 3,6-3,8 (m, CH), 4,1-4,6 (m,2 CH), 7,5-9,0(übrigeH).

2-(3'-Methyl-2'-methylthio-2'-butenyl)-furan (85): Versuchsdurchführung wie oben. Aus 1 g (6,7 mmol) 51 + 52, 2 g Soda, 1,5 g (6,8 mmol) $AgBF_4$ und 25 ml Furan erhielt man 0,33 g (28 %) 85 mit Schm. 65-66°C.

^{1}H-NMR (CCl_4): τ = 2,82 (m, CH), 3,85 (m, CH), 4,08 (m, CH), 6,38 (br s, CH_2), 7,96 (s, SCH_3), 804 (s, CH_3), 8,16 (s, CH_3).

IR (Film) : ν = 1590, 1505, 1425 (Furanring) cm^{-1}

$C_{10}H_{14}OS$ (182; 85) Ber. C 65,93 H 7,69 S 17,58
Gef. C 66,10 H 7,67 S (14,72)

Literaturverzeichnis.

1) U. Schöllkopf, J. Paust, P.v.R. Schleyer und G.W. van Dine, J. Amer.Chem.Soc. 88, 2868 (1966).

2) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, J. Paust, P.v.R. Schleyer, W. Sliwinsky und G.W. van Dine, J.Amer.Chem.Soc. 94, 125 (1972).

3) S.J. Christol, R.M. Sequira und C.H. de Puy, J.Amer.Chem. Soc. 87, 4007 (1965).

4) J.W. Hausser und J.T. Uchic, J.Org.Chem. 37, 4087 (1972).

5) T. Ando und H. Yamanaka, Tetrahedron Letters (London), 2587 (1967).

6) J.D. Roberts und V.D. Chambers, J.Amer.Chem.Soc. 73, 5034 (1951).

7) U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P.v.R. Schleyer, T. Su und G.W. van Dine, Tetrahedron Letters (London) 3639 (1967).

8) P.S. Skell und S.R. Sandler, J. Amer.Chem. Soc. 80, 2024 (1958).

9) E.E. Schweizer und W.E. Parham, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4085, (1960).

10) E.W. Parham, H.E. Reiff und P. Swartzentruber, J.Amer.Chem.Soc. 78, 1437 (1966).

11) A.P. ter Borg und A.F. Bickel, Proc.Chem.Soc. 283 (1958).

12) I. Sonnenberg und S. Winstein, J.Org.Chem. 27, 748 (1962).

13) L. Gatlin und P.S. Skell, Tetrahedron (London) 21, 1315 (1965).

14) G.H. Whitham und M. Wright, Chem.Comm. 294 (1967).

15) R.B. Woodward und R. Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 87, 395 (1965).

16) C.H. de Puy, C.G. Schnack und J.W. Hausser, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4006 (1965).

17) W. Kutzelnigg, Tetrahedron Letters (London) 4965 (1967).

18) D. Clark und D. Armstrong, Th.Chim.Acta 13, 365 (1969).

19) H.C. Longuet-Higgins und E.W. Abrahamson, J.Amer.Chem. Soc. 87, 2045 (1965).

20) D.T. Clark und G. Smale, Tetrahedron (London) 25, 13 (1969).

21) L. Radom, J.A. Pople und P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem. Soc. 95, 8195 (1973).

22) L. Radom, P.C. Hariharan und J.A. Pople, J.Amer.Chem.Soc. 95, 6531 (1973).

23) U. Schöllkopf, E. Ruban, P. Tonne und K. Riedel, Tetrahedron Letters (London) 5077 (1970).

24) W.J.M. van Tilborg, Dissertation, Amsterdam 1971.

25) D. Seebach, M. Braun und N. du Preez, Angew. Chemie 84, 60 (1972); Tetrahedron Letters (London) 3509 (1973).

26) J. Szmuszkovics und E. Cerda, Tetrahedron Letters (London) 3069 (1967).

27) Th.J. de Boer, Angew. Chemie 84, 303 (1972).

28) H.H. Wasserman, Angew.Chemie 84, 312 (1972).

29) H. Quast, P. Frank und E. Schmitt, Angew.Chemie 84, 316 (1972).

30) H.H. Wasserman und M.S. Baird, Tetrahedron Letters (London) 3721 (1971).

31) W.J.M. van Tilborg, J.R. v.d. Vecht, H. Steinberg und Th.J. de Boer, Tetrahedron Letters (London) 1681 (1972).

32) D.B. Ledlin und E.A. Nelson, Tetrahedron Letters (London) 1175 (1969).

33) D.T. Clark und G. Smale, Chem.Comm. 868 (1969).

34) J.A. Landgrebe und L. Becker, J.Amer.Chem.Soc. 89, 2505 (1967).

35) B.A. Howell und J.G. Jewett, J.Amer.Chem.Soc. 93, 798 (1971).

36) E. Ruban, Dissertation, Göttingen 1968.

37) N.J. Turro und W.B. Hammond, Tetrahedron Letters (London) 3085 (1967); ebenda 6017 (1968).

38) D.L. Coffen, Rec.Chim.Progr. 30, 285 (1969).

39) C.C. Price und S. Oae, "Sulfur Bonding", Ronald Press, N.Y.

40) D.C. Frost und C.A. McDowell, J. Phys.Chem. 76, 1030 (1972).

41) H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 (1949).

42) G.A. Olah, Angew.Chem. 85, 183 (1973).

43) M. Makosza und E. Bialecka, Tetrahedron Letters (London) 4517 (1971).

44) E. Dehmlow, Angew. Chem. 86, 187 (1974).

45) R.A. Moss und F.G. Pilkiewics, Synthesis 4, 209 (1973).

46) U. Schöllkopf, F.P. Woerner und E. Wiskott, Chem.Ber. 99, 806 (1966).

47) Thiocarbenoide sind nur noch schwach elektrophil und gehen daher gern Dimerisierungsreaktionen ein. Arylthiocarbenoide sind elektrophiler als Alkylthiocarbenoide.

48) W. Kirmse, "Carbene", Chem. Taschenbücher, Verl. Chemie.

49) M.J. Janssen, "Organosulphur Chem.", Intersc. Publishers.

50) E. Block, J.Org.Chem. 39, 734 (1974).

51) U. Schöllkopf, Houben-Weyl 13,1, 93.

52) D. Seebach, Angew.Chem. 81, 690 (1969).

53) K. Oshima, K. Shimoji, H. Takahashi, H. Yamamoto und H. Nozaki, J. Amer.Chem.Soc. 95, 2694 (1973).

54) P.B.D. de la Mare, "Rearr.Chem. of Allylic Compounds" in P.D. Mayo, "Mol. Rearr.", Wiley, Intersc., N.Y.

55) R.H. de Wolfe und W.G. Young, Chem. Rev. 56, 753

56) P.D. Bartlett und C.G. Swain, J.Amer.Chem.Soc. 71,1406 (1949).

57) G.A. Olah und J.M. Bollinger, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4025 (1970).

58) G.A. Olah und J.M. Bollinger, J.Amer.Chem.Soc. 90, 6082 (1968).

59) D. Darwish, S.H. Hui und R. Tomilson, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5631 (1968).

60) K.K. Andersen, M. Cinquini und N.E. Papanikolaou, J.Org.Chem. 35, 706 (1970).

61) G.A. Olah, A.M. White und D.H. O'Brian, Chem.Rev. 561 (1970).

62) vgl. die NMR-spektroskopischen Daten von 18b und 18c,d.

63) M.S. Newman, "Steric Effects in Org. Chem.", John Wiley & Sons, Inc., N.Y., S. 587.

64) R.W. Taft jr., J.Amer.Chem.Soc. 74, 3120 (1952).

65) H. Ogata, Bull.Chem.Soc.Jap. 46, 3036 (1973).

66) Die Gesamtspannungsenergie des cis-1,2-dimethyl-cyclopropans beträgt 30,85 kcal/Mol, die des unsubstituierten Cyclopropans 28,15 kcal/mol. Zieht man von der Differenz (2,72 kcal/Mol) den Wert für den Energieunterschied zwischen dem cis- und dem trans-1,2-Dimethyl-cyclopropan (1,1 kcal/Mol^2) ab, so bleibt ein Wert von 1,6 kcal/Mol für die Schwächung der 1,2-Bindung übrig. Vgl.: R.M. Willkott, "Thermal Unimolekular Reactions" in A. Streitwieser und R.W. Taft, "Progr. in Phys.Org.Chem." Wiley, Interscience 9, 25 . in Zusammenhang mit C. Rüchardt, Angew.Chem. 82, 845 (1970).

67) H.O. House, "Modern Synth. Reactions", W.A. Benjamin Inc. Californien, Kap. 9.

68) K.D. Stohrer, Chem.Ber. 107, 1795 (1974).

69) S. Winstein, S. Smith und D. Darwish, J. Amer.Chem.Soc. 91, 5511 (1970).

70) H.M.R. Hoffmann, Angew.Chem. 85, 877 (1973).

71) R. und H. Schmid, Helv.Chim.Acta 57, 1883 (1974).

72) E. Schaumann, Chem.Ber. 107, 3562 (1974).

73) D.H. Holsboer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 90, 562 (1971); ebenda 91, 349 (1972).

74) F. Boberg, G. Winter und J. Moos, Liebigs Ann.Chem. 616, 1 (1958).

75) I.B. Douglass, F.T. Martin und R. Addor, J.Org.Chem.16, 1297 (1951).

76) T.F. Doumani, Chem.Abstr. 48, 126699 (1954).

77) W.J. Davidson und J.A. Elix, Austr.J.Chem. 23, 2119 (1970).

Lebenslauf

Am 20. Juni 1949 wurde ich als Sohn des Bäckermeisters Ludwig Riefling und seiner Ehefrau Fridel, geb. Gödeke in Northeim geboren. An der dortigen Bürgerschule II wurde ich Ostern 1955 eingeschult. Von 1959 bis zur Ablegung meiner Reifeprüfung am 12. Juni 1967 besuchte ich das Gymnasium Corvinianum in Northeim.

Am 25. September 1967 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Clausthal, wechselte jedoch nach einem Semester an die Georgia Augusta in Göttingen über.

Am 2. Februar 1971 bestand ich die Diplom- Vorprüfung in Chemie.

Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf fertigte ich von Mai 1971 bis August 1972 meine Diplom- Arbeit an. Am 29. Oktober 1972 bestand ich die Diplom- Prüfung.

Seit dem 1. Januar 1973 arbeite ich - ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf - an meiner Dissertation.

Ich besitze die deutsche Staatsbürgerschaft.